

Resumen

En el proyecto se estudia el rechazo de siete especies iónicas (sodio, amonio, potasio, magnesio, cloruro, sulfato e hidrógeno fosfato) en una membrana de nanofiltración (NF) con una configuración en espiral.

El seguimiento del hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-}) es de especial relevancia en este PFC ya que es característico de las aguas residuales y además contiene fósforo (P) que se pretenderá valorizar bajo la forma de fertilizante. Las demás especies iónicas se han escogido por ser características de ríos en Cataluña (NH_4^+ , K^+) y por ser iones mayoritarios en las aguas salobres (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+}).

En primer lugar se lleva a cabo una revisión del estado del arte de los procesos de nanofiltración (NF) con especies iónicas así como de la recuperación y valorización del P. Como parte experimental, se utiliza una planta piloto de NF en la que el concentrado y el permeado son recirculados a un tanque de alimentación. De esta forma la membrana es alimentada con soluciones salinas sintéticas que contienen cuatro de las especies anteriormente mencionadas, dos como sal dominante y dos como sal traza (el hidrógeno fosfato está presente en todas las mezclas como ión de la sal traza). Se pretende así determinar la influencia de las diferentes mezclas en el rendimiento de eliminación del HPO_4^{2-} .

Para ello, durante los experimentos se recoge una muestra de la alimentación y seguidamente se aumenta la presión trans-membrana desde la presión osmótica de la disolución hasta 2 MPa para poder recoger muestras del permeado, analizarlas mediante cromatografía y determinar su rechazo.

A continuación, se modelizan los datos experimentales mediante el modelo Solution-Diffusion-Film Model (SDFM) y se obtienen las curvas de rechazo en función del flujo trans-membrana.

Los resultados muestran globalmente un mayor rechazo de las especies multivalentes frente a las monovalentes y un aumento del rechazo de todos los iones cuando la sal dominante contiene un ión divalente. En cuanto al rechazo del HPO_4^{2-} es el más elevado de todos los iones superando en todos los casos el 90% y su rechazo no se ve prácticamente afectado ni por el tipo de sal dominante ni por el catión traza de la mezcla.

Finalmente, se realiza un estudio económico del proyecto en el que se determina que su coste es de 20600 €. También se hace un estudio ambiental a escala laboratorio y de los posibles impactos que tendría a escala industrial.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	5
2. PREFACIO	7
2.2. Origen del proyecto	7
2.3. Motivación	8
3. INTRODUCCIÓN	9
3.1. Objetivos del proyecto	9
3.2. Alcance del proyecto	9
4. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE DE LOS PROCESOS DE NANOFILTRACIÓN EN LA DESALINIZACIÓN DE AGUAS SALOBRES Y DE LA RECUPERACIÓN Y VALORIZACIÓN DEL FOSFATO	11
4.1. El Fósforo	11
4.1.1. Uso histórico	12
4.1.2. Un recurso indispensable y limitado	14
4.1.3. Normativa	17
4.1.4. Alternativas a la NF para un uso sostenible	18
4.2. Aguas salobres	23
4.2.1. Salinidad	23
4.2.2. Compuestos inorgánicos	24
4.3. La nanofiltración	27
4.3.1. Proceso de membrana	27
4.3.2. Configuración de la membrana	29
4.3.3. Desarrollo histórico	31
4.3.4. Aplicación de la NF en la eliminación/recuperación de los fosfatos	34
5. MODELIZACIÓN DEL RECHAZO DE ESPECIES IÓNICAS EN PROCESOS DE NF	37
5.1. Mecanismos de transporte en membranas de NF	37
5.1.1. Polarización por concentración	39
5.1.2. Mecanismo de exclusión de Donnan y dieléctrico	40
5.2. Modelo SDFM	42

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	47
6.1. Descripción de la instalación	47
6.2. Composición de la membrana NF-270	48
6.3. Definición de los parámetros experimentales	50
6.3.1. Presión osmótica	50
6.3.2. Presión trans-membrana	50
6.3.3. Flujo volumétrico trans-membrana	51
6.3.4. Permeabilidad del agua	51
6.3.5. Rechazo de soluto	51
6.3.6. Transmisión de soluto	52
6.4. Diseño de experimentos	52
6.5. Protocolo de operación	53
6.5.1. Puesta en marcha	53
6.5.2. Realización del experimento	54
6.5.3. Análisis de las muestras	54
7. MODELIZACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	57
7.1. Curvas de rechazo experimentales	57
7.1.1. NaCl como sal dominante	57
7.1.2. Na ₂ SO ₄ como sal dominante	59
7.2. Comparación del rechazo de los cationes traza en función de la sal dominante	61
7.3. Rechazo del HPO ₄ ²⁻ en función del catión traza	63
8. COSTE DEL PROYECTO	65
8.1. Bienes materiales	65
8.2. Recursos humanos	67
9. IMPACTO AMBIENTAL	69
9.1. Impacto ambiental a escala laboratorio	69
9.2. Impacto ambiental a escala industrial	70
CONCLUSIONES	73
AGRADECIMIENTOS	75
BIBLIOGRAFÍA	77
Referencias bibliográficas	77

1. Glosario

EBM: Eliminación biológica mejorada

EDAR: Estación depuradora de aguas residuales

EDR: Electrodialisis reversible

Hab-eq: Habitante equivalente

Mt: Millones de toneladas

NF: Nanofiltración

OI: Osmosis inversa

OMS: Organización mundial de la salud

PFC: Proyecto final de carrera

RP: Roca fosfórica

SDFM: *Solution diffusion film model*

Nomenclatura química

Al^{3+} : Aluminio

Ca^{2+} : calcio

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$: apatita

Cl^- : Cloruro

CO_3^{2-} : Carbonato

Fe^{3+} : Hierro

HCO_3^- : Hidrógeno carbonato

HPO_4^{2-} : Hidrógeno fosfato

H_2PO_4^- : Dihidrógeno fosfato

K^+ : Potasio

Mg^{2+} : Magnesio

Na^+ : Sodio

NH_4^+ : Amonio

PO_4^{3-} : Fosfato

P: Fósforo

SO_4^{2-} : Sulfato

2. Prefacio

2.2. Origen del proyecto

Este proyecto forma parte del proyecto ZERO-DISCHARGE que pretende la integración de procesos de membrana, intercambio iónico y precipitación química para la valorización de concentrados de tratamientos de desalinización de aguas.

La osmosis inversa (OI) y la electrodialisis reversible (EDR) son dos tecnologías ampliamente utilizadas en los procesos de desalinización. Uno de sus mayores inconvenientes es la producción de corrientes de rechazo, que pueden suponer entre un 40% de la corriente de alimentación, como en el caso de la desalinización del agua de mar, y un 5-10% para la desalinización de aguas salobres (aguas superficiales, aguas residuales industriales y domésticas,...) y que tienen un importante efecto en el medio ambiente. Estas corrientes de rechazo, conocidas como salmueras o concentrados, que se caracterizan por su elevada salinidad pueden suponer un reto importante en la implementación de los procesos de tratamiento con membranas, en particular en localidades no costeras que no tienen la opción de su dispersión y mezcla en el mar.

Con el proyecto ZERO-DISCHARGE se busca una solución ambientalmente benigna y sostenible a este problema ya que pretende recuperar, valorizar y reutilizar algunos de los componentes de la corriente de rechazo, como por ejemplo el fósforo (P) para la producción de fertilizantes.

El proyecto presentado a continuación es una primera fase del estudio sobre la recuperación de P en aguas salobres. Para ello se estudia el rendimiento de eliminación/concentración del hidrógeno fosfato mediante NF en diferentes mezclas de aguas salobres. En etapas más avanzadas del proyecto ZERO-DISCHARGE se buscará valorizar el P concentrado bajo la forma de estruvita o apatita (fertilizantes).

2.3. Motivación

Recientes artículos científicos han llamado explícitamente la atención sobre los desafíos de la escasez mundial de fósforo (P).

La producción de alimentos requiere la aplicación de fertilizantes que contengan P en los campos agrícolas con el fin de mejorar los rendimientos de producción. Sin embargo la agricultura moderna depende del P derivado de la roca fosfórica (RP) extraída de las minas, que es un recurso no renovable y por lo tanto las actuales reservas mundiales podrían verse agotadas en 50-100 años (Cordell et al. 2009) o en 300-400 (Cooper et al. 2011). Consecuentemente, el mundo se enfrenta a la posibilidad de no tener suficiente P para satisfacer la producción agrícola y la creciente demanda de alimentos (Carpenter & Bennett 2011).

Actualmente, no hay otras fuentes de P en el mercado que puedan sustituir a la actual producción mundial de P que proviene de roca fosfórica (Cordell et al. 2011). Sin su reciclaje, la agricultura moderna depende mucho de los fertilizantes de P mineral que se producen a partir de la RP (Panasiuk 2012). Existe pues, la necesidad de asegurar que el P se recupera y valoriza en gran medida, de modo que la tasa de agotamiento de las reservas de RP se reduzca significativamente.

Además, la sociedad moderna con su rápido crecimiento y con el respectivo aumento del volumen de aguas residuales que contienen P, está descargando una enorme cantidad de éste a los ríos, lagos y mares. Aunque éste sea esencial para la vida en los entornos acuáticos, su descarga en aguas superficiales conduce a la eutrofización (exceso de P) de lagos y a dificultades con la proliferación de algas (Carpenter et al. 1998). La eutrofización ocasiona que el agua no sea potable, causa el crecimiento de cianobacterias que son tóxicas para los seres humanos y el ganado, agota el oxígeno y causa la muerte de peces (Smith et al. 2006). Como un exceso de P representa un serio problema medioambiental, existen normativas que regulan su vertido en aguas residuales y de reutilización. Por lo tanto, la recuperación del P es clave para cumplir con las normativas impuestas y además permite ahorrar un bien escaso como es el agua que una vez depurada puede ser reutilizada.

3. Introducción

3.1. Objetivos del proyecto

El primer objetivo del proyecto es determinar experimentalmente el rendimiento de eliminación de una membrana en espiral de NF (NF-270 de Dow Chemical) al ser alimentada con diferentes especies iónicas, mediante mezclas sintéticas de sales de fosfato.

El segundo objetivo consiste en estudiar, cómo se ven afectados los rendimientos de eliminación de las especies iónicas en función de los otros componentes de la mezcla. Son de especial interés los cambios en el rendimiento de eliminación del fosfato ya que es el componente de la mezcla que se querrá recuperar y valorizar.

Como tercer objetivo, se pretenden modelizar los datos experimentales con un modelo matemático (SDFM), que permite estimar la eliminación de las especies iónicas bajo diferentes condiciones de operación, con el fin de que sea de utilidad para posteriores proyectos que se centren en recuperar el fosfato.

3.2. Alcance del proyecto

En el presente proyecto en primer lugar se va a introducir la problemática actual del P junto con su normativa, uso histórico, así como el estado del arte en su uso sostenible. En segundo lugar se van a describir los diferentes componentes inorgánicos utilizados en la elaboración de las mezclas y ver qué normativa se les aplica en el caso de formar parte de aguas de vertido o potabilización. En tercer lugar se va a repasar la tecnología de NF además de revisar su estado del arte en la eliminación/recuperación del fosfato para su valorización. En cuarto lugar se van a repasar los diferentes mecanismos de transporte en membranas de NF y explicar el modelo de transporte de masa trans-membrana SDFM que se usa para el ajuste de los puntos obtenidos experimentalmente. En sexto lugar se va a describir la metodología experimental utilizada para elaborar las curvas de rechazo y se evaluarán los resultados obtenidos. Finalmente se va a elaborar un estudio económico y ambiental del proyecto.

Fuera del alcance del PFC queda detallar todas las tecnologías y procesos (excepto la NF) que se usan en el reciclaje del P; el estudio del comportamiento de las especies iónicas en aguas reales más complejas; la optimización de la NF para obtener rechazos superiores, y por último, la recuperación y valorización del fosfato que se ha concentrado.

4. Revisión del estado del arte de los procesos de nanofiltración en la desalinización de aguas salobres y de la recuperación y valorización del fosfato

4.1. El Fósforo

El fósforo (P) es el undécimo elemento más abundante en la corteza terrestre (Johnston & Steen 2000), que contiene alrededor de $5-10 \times 10^8$ millones de toneladas (Mt) (Brunner 2010). Alrededor del 95% de este P se encuentra en forma mineral, como apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) (Smil 2000).

El P forma la base de un gran número de compuestos, de los cuales los más importantes son los fosfatos. Estos existen en formas diferentes dependiendo del pH (Fig.4.1). Hasta pH 2 se tiene ácido fosfórico H_3PO_4 , de pH 2 a pH 7.5 la forma más común es el dihidrógeno fosfato H_2PO_4^- . En la zona de pH entre 7.5-12.5, el hidrógeno fosfato HPO_4^{2-} es la forma predominante, y por encima de pH 12.5, el fosfato PO_4^{3-} (Nieminen 2010).

El elemento P no existe bajo esta forma en la naturaleza, siempre se combina con otros elementos para formar fosfatos. Los fosfatos pueden ser muy complejos y más de una forma de fosfato se encuentra en los suelos, el agua, las plantas, los animales y el hombre (Johnston & Steen 2000).

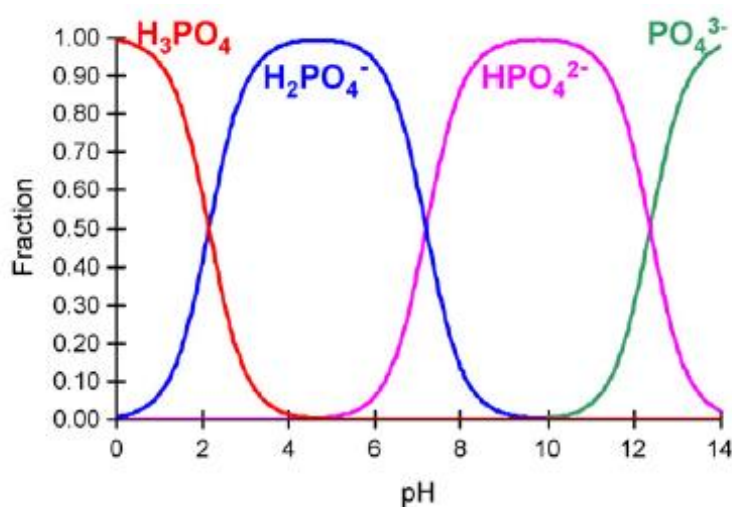


Fig.4.1. Diagrama de distribución correspondiente al sistema de fosfatos. (Hong et al. 2009)

El P del agua puede venir de tres fuentes: (a) disolución de rocas y minerales que lo contienen; (b) lavado de suelos en los que se encuentra como resto de actividades ganaderas o agrícolas; (c) aguas residuales domésticas vertidas a las aguas naturales.

A su vez, el P del agua se reparte entre compuestos inorgánicos, orgánicos (disueltos o en suspensión) y P en tejidos vivos. Por último, el P inorgánico (sobre todo bajo forma química de fosfato) está implicado en los tres equilibrios de disociación ácido-base que experimenta el ácido fosfórico:



4.1.1. Uso histórico

Históricamente, como se observa en la figura 4.2 la producción agrícola se basó en los niveles naturales de P en el suelo y en el uso de la materia orgánica disponible localmente en forma de estiércol y de excrementos humanos (Cordell et al. 2009). Desde hace algunos años se usa el P proveniente de las RP.

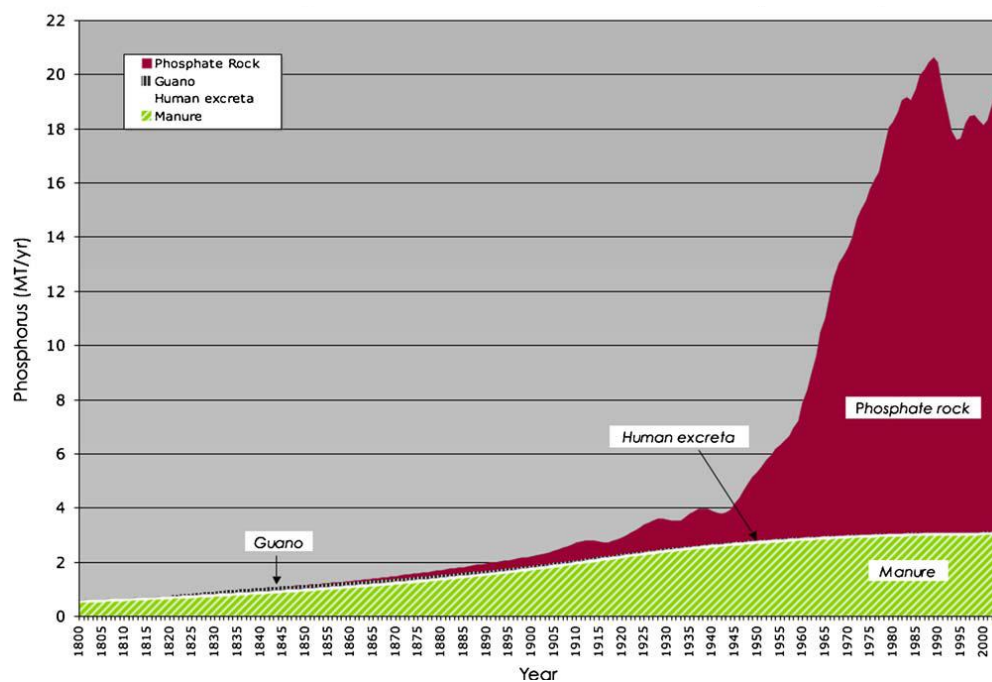


Fig.4.2. Datos aproximados de las cantidades y de las fuentes históricas de fósforo para su uso como fertilizantes, (1800-2000). (Cordell et al. 2009)

Los excrementos se han utilizado como fertilizante desde hace 5.000 años en partes de Asia oriental, por ejemplo los chinos los usaron como fertilizante desde las primeras etapas de su civilización, al igual que los japoneses desde el siglo XII en adelante (Sauerborn 2013). En Europa, la degradación del suelo y las hambrunas recurrentes durante los siglos XVII y XVIII crearon la necesidad de complementar los excrementos animales y humanos con otras fuentes de P (Cordell et al. 2009). Fue ya en la segunda mitad del s.XIX, cuando el uso de materia orgánica local fue sustituido por fuentes de P distantes como el guano (excremento de aves depositadas durante milenios anteriores) y la (RP). Esto sirvió para hacer frente al aumento de la demanda de alimentos condicionada por el crecimiento acelerado de la población en el s.XX (Smil 2000)

La industria moderna de fertilizantes tiene poco más de 150 años de antigüedad y fue posible gracias al químico alemán J. von Liebig quien estableció sus principios sobre la nutrición de las plantas y de la producción en "Chemistry in its application to agriculture and physiology", donde destacó el valor de los elementos minerales derivados del suelo en la nutrición vegetal y la necesidad de reemplazar esos elementos para mantener la fertilidad del suelo (Johnston & Steen 2000). Los sistemas agrícolas más modernos, al requerir aplicaciones anuales de fertilizante rico en P, éste ha sido aplicado en cantidades crecientes desde comienzos de s.XX (Schmid Neset et al. 2008) y su uso se ha sextuplicado entre 1950 y el año 2000 (Rosmarin 2004). En la figura 4.3 se observa que mientras la demanda en el mundo desarrollado llegó a una meseta y luego disminuyó en torno a 1990, la demanda de fertilizantes ha aumentado de manera constante en el mundo en desarrollo y globalmente el consumo sigue creciendo.

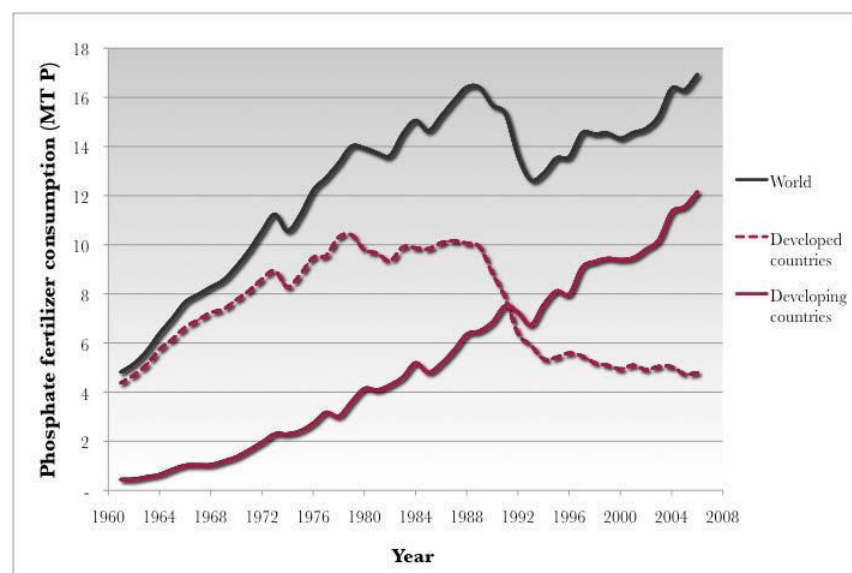


Fig.4.3. Consumo global de fertilizantes de P entre 1961-2006. (En millones de toneladas de P).
(Cordell 2010)

Hoy en día, el P se obtiene principalmente de las minas de RP y a menudo se combina en fertilizantes minerales con ácido sulfúrico, nitrógeno y potasio (Cordell et al. 2011). Existen variedades de fertilizantes a disposición de los agricultores, algunos contienen sólo P, otros contienen dos o más nutrientes (Johnston & Steen 2000). De todos modos el estiércol animal (y otras partes de los animales como los huesos y la sangre) es ampliamente utilizado como fuente de fertilizante con P en muchas regiones del mundo (Sauerborn 2013).

4.1.2. Un recurso indispensable y limitado

El P es el segundo mineral más abundante en el cuerpo humano. La materia orgánica, como por ejemplo los alimentos que consumimos, contienen P, y forma parte de nuestro cuerpo, principalmente en la estructura ósea (Schmid Neset et al. 2008). La falta de P no sólo afecta a la estructura ósea, sino también al apetito, al crecimiento y la fertilidad. Los seres humanos y los animales necesitan obtener un suministro adecuado de P de sus productos alimenticios y alimentación (Johnston & Steen 2000).

El P existe en las estructuras complejas del ADN y ARN que mantienen y traducen la información genética. Es un componente esencial del sistema de transporte de energía en todas las células (Johnston & Steen 2000).

En las plantas, el P es esencial para un gran número de funciones fisiológicas que están involucradas con transformaciones de energía. Éste es un componente de muchos constituyentes celulares y juega un papel importante en varios procesos clave, incluyendo la fotosíntesis, la respiración, almacenamiento/transferencia de energía y la división celular, (Mullins 2009) y es por lo tanto clave para que las plantas puedan crecer (Steen 1998). Las plantas, igual que otros elementos ya comentados, forman parte del ciclo natural del P que se presenta en la siguiente figura.

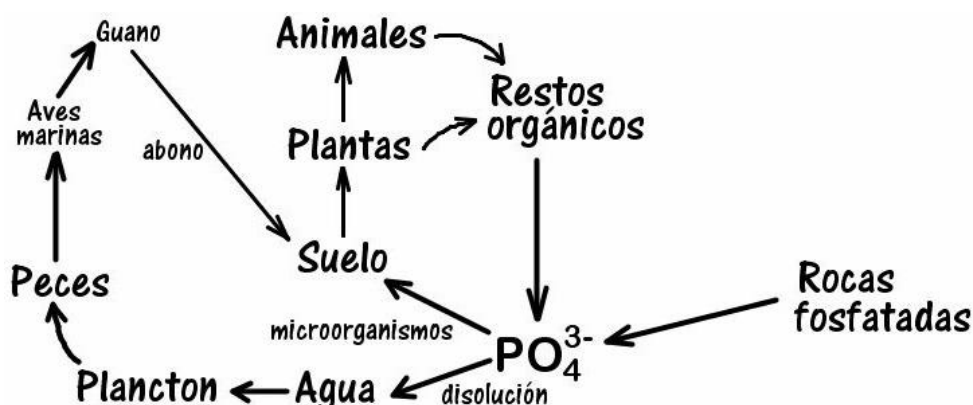
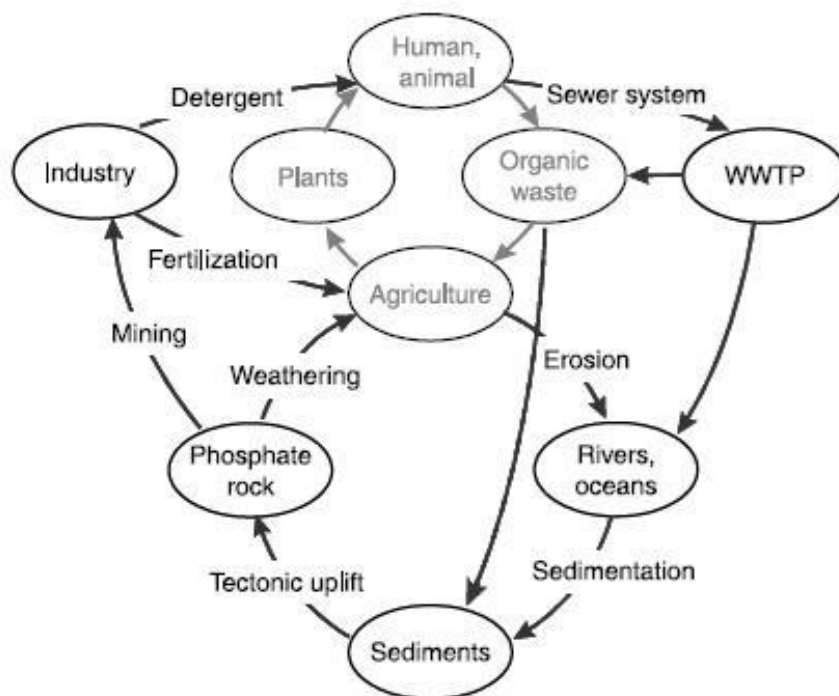


Fig. 4.4. Ciclo natural del fósforo. (Igbio 2015)

El P tiene un ciclo geológico inorgánico y un ciclo orgánico que ocurren en la tierra y en el agua (Fig.4.5).



(Cornel & Schaum 2009)

El ciclo geológico dura varios millones de años. Se parte de la erosión del suelo transfiriendo el P al fondo del mar. El P que sedimenta, finalmente sube lentamente de nuevo a la parte superior del suelo por la actividad tectónica. El ciclo orgánico en la tierra, comienza a partir de la absorción de la planta. Las plantas son utilizadas por los seres humanos y animales que más tarde producen residuos orgánicos. El P en el residuo orgánico se puede utilizar en la agricultura o se une al ciclo geológico (Nieminen 2010).

Cabe destacar que las reservas de RP están bajo el control de sólo unos pocos países (Fig. 4.6).

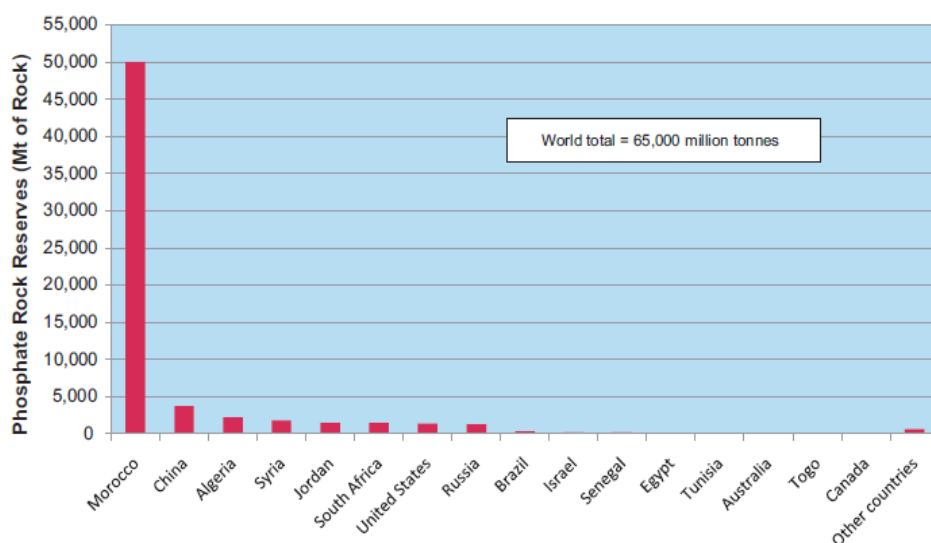


Fig.4.6. Distribución de las reservas mundiales de fósforo. Las unidades están en roca de fósforo, no P. (Cooper et al. 2011)

Principalmente, Marruecos tiene más de 45 Mt, seguido de lejos por China, y países como Argelia, Siria o Jordania con menos de 5 Mt. Además las potenciales reservas restantes son de peor calidad, más caras de extraer y de este modo están sujetas a influencias políticas internacionales (Rosmarin 2004).

Con todo ello, el P es vital para la producción de los alimentos que comemos (Steen 1998), el 90% de la demanda mundial de P es para su producción (Smil 2000), (con el resto usado para detergentes, refrescos,...). Por lo tanto una disminución de la producción afectaría de inmediato la producción mundial de alimentos (Gross 2010) y ésta es fundamental para nuestra existencia. Sin embargo, se están consumiendo las reservas mundiales de P (Cordell et al. 2011) y éste es un recurso no renovable (Environment 2015) cada vez más escaso y caro.

En un mundo en el que se predice que en el 2050 la demanda habrá aumentado un 50-100% (Steen 1998) y en el que se estiman unos 9 billones de personas (Cordell et al. 2011), asegurar el suficiente P será fundamental para el futuro de la seguridad alimentaria.

4.1.3. Normativa

4.1.3.1. Vertido de aguas residuales

En el año 1991 entró en vigor la Directiva 91/271/CEE del Consejo Europeo, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Esta directiva establece las medidas que los distintos Estados miembros han de adoptar para garantizar que las aguas residuales urbanas reciban un tratamiento adecuado antes de su vertido. La transposición de esta directiva al Derecho español está contenida en el Real Decreto Ley 11/1995, por lo que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas (Ruza Rodríguez et al. 2007).

Más adelante se realizó el Real Decreto 509/1996, publicado el 15 de marzo, que desarrolla el Real Decreto Ley 11/1995. Este Real Decreto tiene por objeto establecer las normas de vertido de dichas aguas. No existe un límite establecido para el vertido de P procedente de instalaciones de depuración de aguas residuales (EDARs). Sin embargo para el caso de vertidos realizados en zonas sensibles cuyas aguas sean eutróficas o tengan tendencia a serlo en un futuro próximo, se deben cumplir los requisitos contenidos en la siguiente tabla:

Tabla 4.1. Valores límite de P para vertidos procedentes de EDARs en zonas sensibles. Modificado de (Ruza Rodríguez et al. 2007)

Parámetro	Concentración (mg/l)	Porcentaje mínimo reducción (1)
Fósforo total (mg/l) (orgánico e inorgánico)	2 mg/l (de 10 000 a 100 000 hab-eq)	80
	1 mg/l (> 100 000 hab-eq)	

(1) Se puede aplicar el valor de concentración o el porcentaje mínimo de reducción.

Habitante equivalente (hab-eq): carga orgánica biodegradable con una demanda bioquímica de oxígeno de cinco días (DBO₅), de 60 gramos de oxígeno por día.

En cuanto a los vertidos urbanos correspondientes a instalaciones de depuración inferiores a 2.000 hab-eq, la legislación determina que deberán recibir un “tratamiento adecuado”. En este caso no se concreta el tipo de tratamiento ni límites de vertido asociados, solamente se exige que las aguas receptoras cumplan, después del vertido, los objetivos de calidad por usos y normas de calidad ambiental previstas para el medio receptor (Ruza Rodríguez et al. 2007).

4.1.3.2. Reutilización de aguas residuales

Según el Real decreto 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, éstas se clasifican según su uso (urbano, agrícola, industrial, ambiental, recreativo). Para los cuatro primeros, la normativa aplicable es la Directiva 91/271/CEE, sin embargo en el caso de utilizar el agua para un uso recreativo en estanques, masas de agua, caudales circulantes ornamentales (en los que está impedido el acceso del público al agua), el límite es de 2mg/l en aguas estancadas (Morén 2010).

En los Estados Unidos se ha recomendado un límite reglamentario para la descarga de fosfato (0,1 mg P/l) para el uso de efluentes de tratamiento de aguas residuales para aplicaciones de reutilización (Kumar et al. 2007).

4.1.3.3. Agua potable

Ni la Directiva Europea 98/83/CE, 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano ni su transposición en el RD 140/2003 publicado en el BOE del Gobierno de España establecen unos límites en el agua de consumo humano. Tampoco la organización mundial de la salud (OMS) establece ningún límite pero sí que lo hace la Agencia Medioambiental de Estados Unidos, con un valor de P total de 100 µg/l.

4.1.4. Alternativas a la NF para un uso sostenible

A pesar de la incertidumbre, la posibilidad de que aumenten los precios y de que disminuyan los suministros ha favorecido que se impulse la investigación de opciones para recuperar y reciclar el P.

Dos grandes posibilidades para aumentar la esperanza de vida de los recursos de P en el mundo se encuentran en su recuperación de las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDARs) y en el uso eficiente en la agricultura, tanto de fertilizantes minerales, como del estiércol con contenido en P (Johnston & Steen 2000).

4.1.4.1. Técnicas de eliminación/concentración del fósforo

El desarrollo de tecnologías para la concentración del P ofrece la oportunidad para su reciclaje y su uso sostenible (Morse et al. 1998) ya que constituye un primer paso para poder luego valorizarlo. En función de la tecnología utilizada podrá variar la capacidad de valorización.

El desarrollo de tecnologías para la eliminación del P se inició en la década de los años 50. La eliminación se logró inicialmente por precipitación química que es en esencia un proceso físico-químico que implica la adición de iones metálicos divalentes o trivalentes (Morse et al. 1998) que son capaces de formar precipitados con fosfatos inorgánicos disueltos en el agua (tabla 4.2). Los más comunes son el aluminio (Al^{3+}), el hierro (Fe^{3+}) y el calcio Ca^{2+} (Urdalen 2013).

Tabla 4.2. Metales usados para la eliminación química del P (Urdalen 2013)

Name	Metal ion	Basic precipitation reaction
Aluminum	Al^{3+}	$Al^{3+} + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow AlPO_4 + nH^+$
Iron	Fe^{3+}	$Fe^{3+} + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow FePO_4 + nH^+$
Calcium	Ca^{2+}	$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

Es una tecnología muy atractiva ya que es fácil de implementar, porque permite eliminar el P de los efluentes de las EDARs y cumplir así con los requisitos que exigen las normativas. Sin embargo, con respecto a la recuperación del P, al estar unido al aluminio o al hierro no es especialmente atractivo, ya que es difícil de utilizar en procesos industriales (fertilizantes) (Morse et al., 1998). Por lo tanto, es problemático aplicar el lodo en la agricultura ya que el P bajo esta forma tiene una baja disponibilidad para las plantas y porque los países europeos tienen regulaciones estrictas sobre la cantidad de metales que se pueden aplicar a las tierras agrícolas (Urdalen 2013). Por ese motivo se han desarrollado técnicas (química húmeda, termoquímicas) que complementan esta eliminación y que permiten reutilizar el P.

Además junto con la precipitación química, a finales de 1950 empezó a desarrollarse la eliminación biológica del P, y actualmente, la eliminación biológica mejorada (EBM) se ha consolidado (Morse et al. 1998). Ésta se basa, en rasgos generales, en que ciertos microorganismos son capaces de absorber una gran cantidad de exceso de P (en forma de reservas) del que necesitan como nutriente para crecer. De esta manera se consigue eliminar mayor cantidad de P del efluente y se generan unos residuos (lodos activos) de donde se podrá recuperar el P.

En lo que respecta a su recuperación, la EBM es una tecnología mucho más favorable que la eliminación química ya que el P que se recoge del lodo activo es relativamente fácil de recuperar en comparación con el lodo químico (Urdalen 2013). Los sistemas EBM han recibido un amplio interés debido a unos costes químicos más bajos, una producción de lodos menor y un mayor potencial para la valorización del P (Morse et al. 1998) al no estar unido con metales. Sin embargo, el proceso de EBM es muy dependiente de las

características del agua residual y es menos estable y flexible en comparación con la precipitación química (Urdalen 2013).

4.1.4.2. Tecnologías de recuperación y valorización

Si no se recupera intencionadamente el P para su uso en la agricultura, acaba en tierras no agrícolas (como desecho de estiércol), en vertederos (como vertidos de sólidos orgánicos o lodos), en incineradores de cenizas de lodo y eventualmente como materiales de construcción o permanentemente perdido en canales de sedimentos, ríos, lagos y océanos (Günther 1997).

Una de las mayores fuentes potenciales para la recuperación del P son las EDARs. La necesidad de favorecer un uso sostenible del P ha generado un gran interés la última década en su reciclaje de las corrientes residuales.

Como se ha visto en el apartado anterior, existen técnicas que eliminan el P del efluente de estas plantas de tratamiento, sin embargo se generan residuos ricos en P que deben ser valorizados para su uso sostenible. Existen numerosas tecnologías para este propósito, algunas implementadas a escala laboratorio y otras ya comercializadas.

En un proceso de tratamiento de aguas residuales existen varios lugares para la recuperación del P, (Fig.4.7). La materia prima de los procesos para su recuperación incluyen: fase líquida (1), lodos (2) y ceniza del lodo (3) (Nieminen 2010).

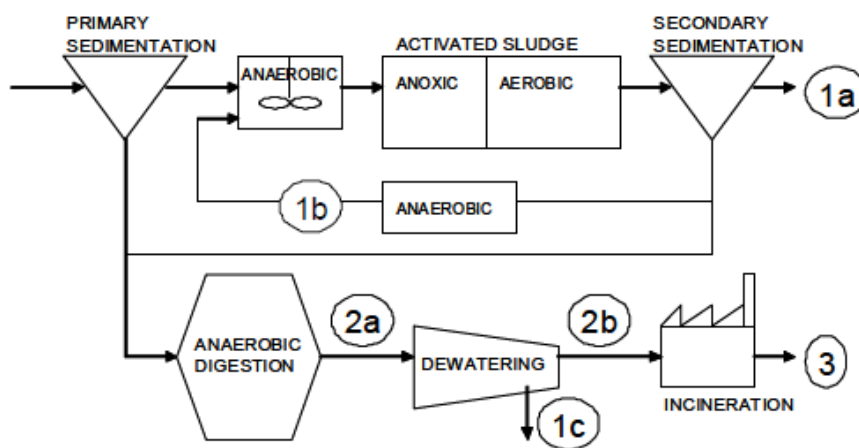


Fig.4.7 Posibles ubicaciones para la recuperación del P en una EDAR (Nieminen 2010)

Según la ubicación varía el potencial de recuperación de P (tabla 4.3) y la tecnología aplicada (tabla 4.4)

Tabla 4.3. Potencial de recuperación de P en diferentes ubicaciones de una EDAR. (Modificado de (Nieminen 2010))

	Concentración de P	Enlace	Potencial de recuperación
Efluente (1a)	<5mg/l	disuelto	Máx. 55%
Lodo líquido (1c)	20-100 mg/l	disuelto	Máx. 50%
Lodo deshidratado (2b)	~10g/kg	químico/biológico	~ 90%
Cenizas del lodo (3)	~64g/kg	químico	~ 90%

Tabla 4.4. Algunas tecnologías para el reciclaje de P en EDARs. Datos de (Schick et al. 2009).

	Tecnología	Proceso
Fase líquida	Cristalización	DHV-Crystalactor®
		The OSTARA PEARLTM
	Membranas (ver apartado 4.3.1)	Procesos de membrana
Lodos	Química húmeda	Seaborne /Gifhorn process
	Cristalización	CSH-process Darmstadt
cenizas	Química húmeda	PASH process
	Termoquímica	BAM/AshDec process

En cuanto a la cristalización, su desarrollo se inició en la década de los años 70, en respuesta a unos requerimientos de eliminación de fósforo más rigurosos combinados con el deseo de producir un producto final más comercial (Morse et al. 1998). Las tecnologías de cristalización y precipitación transforman el P soluble mediante un proceso que hace pasar el P de forma líquida a sólida (Nieminen 2010) y trabajan con aguas que han pasado normalmente un tratamiento biológico (Urdalen 2013).

Por ejemplo el proceso DHV Crystalactor® está basado en la cristalización de apatita y el proceso de Ostara, desarrollado por la Universidad de la Columbia Británica, recupera fósforo y amonio en forma de estruvita. Ya está dando buenos resultados en varias plantas de aguas residuales en Canadá y los EE.UU, y ahora se está probando en otros países. Actualmente, sólo las tecnologías de cristalización de estruvita se han comercializado a escala industrial (Urdalen 2013).

Las tecnologías termoquímicas se basan en el tratamiento de las cenizas que provienen de la incineración de los lodos. El objetivo principal del tratamiento es eliminar los metales pesados y aumentar su biodisponibilidad (Urdalen 2013) para poder usar las cenizas en la producción de fertilizantes. Por ejemplo, en los Países Bajos, la fábrica de P “Thermphos Internacional” utiliza este proceso a nivel industrial y les permite tratar un 30% de los lodos generados en el país (Cordell et al. 2011).

Una ventaja importante de este método es que la mayoría de los diferentes tipos de cenizas pueden ser tratados, y por lo tanto depende en menor medida de las características de la ceniza en comparación con la tecnología de química húmeda (wet chemical). Esta última consiste en aplicar un ácido/base fuerte para liberar el fósforo que está en los lodos o en las cenizas y es considerada como la tecnología más compleja de las tres (Urdalen 2013).

Además de las EDARs existen otras fuentes residuales de donde se puede reciclar el P. Por ejemplo, en países como Dinamarca o Holanda con gran cantidad de ganado han reutilizado frecuentemente el “ground bone and meat meal” de los cadáveres de animales en forma de ceniza como fertilizante, aunque esta práctica ha ido desapareciendo debido a los problemas que surgieron con la aparición de la enfermedad de las “vacas locas” (Cordell et al. 2011).

Durante los últimos años han ido surgiendo proyectos en mayor y menor escala con el fin de valorizar el P de otras fuentes (Cordell et al. 2011):

- “Productive sanitation in rural Niger”: Proyecto para el reciclaje de nutrientes y materia orgánica a partir de excrementos humanos gracias a urinarios e inodoros sin agua. Con el fin de garantizar la seguridad alimentaria local, este sistema de recuperación de P en el sur de Níger, engloba a 700 hogares (ocho aldeas) y reutiliza los nutrientes en la producción de alimentos a nivel local, evitando así grandes gastos de transporte de material voluminoso.
- “Cows to kiloWatts”: proyecto en Nigeria que comenzó en el 2001 para generar gas mediante la digestión anaeróbica de residuos de matadero para abastecer a 5.400 hogares. El lodo resultante puede ser vendido como fertilizante orgánico para los agricultores urbanos de bajos ingresos a un precio más barato.

No hay, por lo tanto, una solución única para alcanzar un ciclo sostenible del fósforo. Las vías y las tecnologías para su recuperación varían ampliamente dependiendo de las circunstancias locales. Las investigaciones para mejorar el rendimiento en su reciclaje continúan actualmente con el propósito de garantizar una disponibilidad de P a largo plazo.

La tecnología de NF es una de ellas y es la que se va a estudiar con más detalle en este proyecto.

4.2. Aguas salobres

4.2.1. Salinidad

La salinidad es una medida de la cantidad de sales en el agua. Dado que su medida directa por evaporación o por determinación unitaria de cada uno de los iones presentes es muy complicada, se suele estimar a partir de otros parámetros: (Lahora & Rodríguez 2006)

- Conductividad eléctrica (CE). Se obtiene por medición de la resistencia eléctrica entre dos electrodos sumergidos en la solución a medir. La unidad utilizada modernamente es el Siemens (S) referido a la distancia entre electrodos; se suele expresar en fracciones de unidad por cm: $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Sólidos Totales Disueltos (TDS). Se trata del peso de sales disueltas del agua en mg/l obtenidas por evaporación de un volumen de agua previamente filtrada. Debido a que los iones disueltos aumentan la salinidad, así como la conductividad, las dos medidas están relacionadas (Se suele medir la conductividad y luego se calculan los TDS). (Salinidad 2002)

$\text{TDS mg/l} = \text{CE } (\mu\text{S}/\text{cm}) \text{ a } 25^\circ\text{C} \times 0,64$; para aguas de conductividad $\leq 5.000 \mu\text{S}/\text{cm}$

$\text{TDS mg/l} = \text{CE } (\mu\text{S}/\text{cm}) \text{ a } 25^\circ\text{C} \times 0,80$; para aguas de conductividad $> 5.000 \mu\text{S}/\text{cm}$

Las sales que se disuelven en agua son iones cargados positiva y negativamente. La conductividad es la capacidad del agua para conducir una corriente eléctrica, y los iones disueltos son los conductores. Los principales iones cargados positivamente son el sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}), potasio (K^+) y magnesio (Mg^{2+}). Los principales iones cargados negativamente son el cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-). Los nitratos (NO_3^-) y fosfatos contribuyen en menor medida a la conductividad, aunque son muy importantes biológicamente.

La salinidad sirve para clasificar diferentes tipos de aguas (tabla 4.5).

Tabla 4.5. Tipos de aguas en función de la salinidad. Datos de (El-Manharawy & Hafez 2001)

Salinidad (mg/l)	Tipo de agua
< 1000	Agua dulce
1000 - 15 000	Agua salobre
15 000 – 50 000	Agua de mar
> 50 000	Salmuera

Las aguas salobres son aquellas que tienen más sales disueltas que el agua dulce, pero menos que el agua de mar. Estas aguas pueden ser superficiales, subterráneas, residuales industriales, residuales domésticas...

Las sales afectan la calidad del agua de regadío y de consumo. La salinidad es una medida importante a la hora de determinar la calidad de las aguas de riego (tabla 4.6) y del agua potable ya que una elevada concentración de iones puede causar trastornos en los seres humanos.

Tabla 4.6. Clasificación del agua de riego según su salinidad. Modificado de (Martínez 2010)

Clasificación agua riego	Calidad	CE (mS/cm)
Poco salina	Excelente	< 0.25
Salina	Buena	0.25 – 0.75
Salina	Permisible	0.75 – 2
Muy Salina	Problema creciente	2 – 3
Muy salina	Problema importante	> 3

4.2.2. Compuestos inorgánicos

Depende de la naturaleza del agua, los compuestos inorgánicos son clasificados como:

- Gases disueltos: oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono...
- Metales pesados: arsénico, cadmio...
- Especies no metálicas: cloro, fosfato...

A continuación se van a comentar con más detalle los iones estudiados en este proyecto y se van a presentar sus concentraciones máximas admisibles (tabla 4.7) según la Directiva Europea 98/83/CE, 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

- **Potasio (K^+)**

Se trata de uno de los cationes mayoritarios en aguas naturales. Pese a las oscilaciones en su concentración, en general, las aguas no suelen presentar contenidos superiores a unos 15 mg/l de este elemento (Análisis 2010). En aguas de riego es un elemento clave en la nutrición vegetal y sus niveles de tolerancia varían en función del cultivo, el estado de desarrollo de éste y de las condiciones climáticas (Camacho 2007). En el agua potable está presente en concentraciones muy por debajo de las preocupantes para la salud (WHO 2011).

- **Sodio (Na^+)**

Dada la alta solubilidad de las sales de sodio, en muchas aguas es el catión más frecuente después del calcio incluso superando las concentraciones de magnesio. Si bien es especialmente importante su contenido en aguas marinas (unos 10 g/l), en las aguas continentales es inferior, entre 1 y 300 mg/l, dependiendo de la composición del terreno sobre el que discurre el cauce hídrico. Por otro lado, y en general, las aguas subterráneas y las costeras con fenómenos de intrusión marina poseen cantidades de sodio superiores (Análisis 2010).

Elevadas concentraciones de sodio en el agua de riego puede acarrear problemas de toxicidad (Bauder et al. 2007). Sin embargo no provoca efectos negativos en la salud de los seres humanos en las cantidades en las que se encuentra en las aguas de consumo (WHO 2011). De todos modos, el sodio influye sobre su sabor estando el umbral de percepción asociado a la temperatura de consumo y a los aniones presentes. Como ejemplos, son aguas sápidas las que contienen más de 20 mg/l de carbonato sódico (Na_2CO_3) o más de 420 mg/l de bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) (Análisis 2010). En aguas de consumo humano no debe superar los 200 mg/l (Consejo de la unión europea 1998).

- **Amonio (NH_4^+)**

El amonio que se encuentra en el medio está originado, básicamente, por procesos metabólicos que se dan de forma natural en los seres vivos, por la aplicación de fertilizantes en la agricultura y por posibles vertidos de efluentes industriales en el medio. En las aguas superficiales o subterráneas, normalmente, no supera los 0.2 mg/l, pero en aguas subterráneas anaeróbicas se puede encontrar una concentración superior a los 3 mg/l (Herrera 2014). En aguas de consumo humano no debe superar los 0.5mg/l (Consejo de la unión europea 1998).

- **Magnesio (Mg^{2+})**

Elemento frecuente acompañado en carbonatos, sulfatos y cloruros, así como en silicatos. En aguas salobres puede alcanzar hasta los 1300 mg/l (segundo catión mayoritario tras el calcio), mientras sus concentraciones medias en aguas no marinas se sitúan alrededor de 20-40 mg/l. En ríos, la concentración del metal suele aumentar desde el nacimiento hasta la desembocadura por la disolución de rocas y minerales del terreno (Análisis 2010).

La concentración de magnesio en el agua de riego puede llegar a ser significativa, por lo que la concentración de magnesio en el agua de riego debe ser tomada en cuenta. Valores de magnesio superior a los 60 ppm (mg/l) se empiezan a considerar peligrosos (Martínez 2010).

Por otro lado, el magnesio contribuye a la dureza del agua aunque no parece haber ninguna evidencia convincente de que ésta provoque efectos negativos sobre la salud en los seres humanos (WHO 2011). Por lo tanto, no existe un valor límite establecido para el Mg^{2+} en aguas de consumo.

- **Sulfato (SO_4^{2-})**

El sulfato se encuentra en casi todas las aguas naturales y es uno de los principales constituyentes disueltos de la lluvia (Simpliciano 2013). En el agua de consumo la presencia de sulfato puede causar un sabor apreciable, y unos niveles muy altos pueden causar un efecto laxante en los consumidores que no están acostumbrados. El gusto del agua varía según la naturaleza del catión asociado al sulfato, por ejemplo se empieza a notar a partir de 250 mg/l para el sulfato de sodio. De todos modos no representa un problema de salud en los niveles encontrados en el agua potable (WHO 2011) pero su concentración no debe superar los 250mg/l (Consejo de la unión europea 1998).

En aguas de riego cuando se riega con aguas ricas en sulfatos hay limitaciones en la producción de los cultivos. Se recomiendan concentraciones entre 50-1000 mg/l (Martínez 2010).

- **Cloruro (Cl^-)**

El cloruro (Cl^-) que encontramos en los sistemas acuáticos proviene de fuentes naturales, aguas residuales o efluentes industriales (Herrera 2014). No se encuentra generalmente en concentraciones peligrosas para la salud humana aunque no debe pasar de 250mg/l que coincide con el valor recomendado por la OMS. Valores elevados de cloruros (>4 mmol/l) en aguas de riego puede provocar daños en los cultivos (Martínez 2010).

- **Hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})**

La normativa que se aplica al HPO_4^{2-} es la normativa del fósforo que se ha explicado en detalle en el apartado 4.1.3 y por lo tanto no existe un valor límite para el consumo.

Tabla 4.7. Valores máximos permitidos en aguas de consumo. Datos de (De la cruz et al. 2012)

Parámetro	Valor límite (mg/l)
Potasio	-
Sodio	200
Amonio	0.5
Magnesio	-
Sulfato	250
Cloruro	250
Hidrógeno fosfato	-

4.3. La nanofiltración

4.3.1. Proceso de membrana

Una membrana es una lámina fina semi-permeable capaz de separar sustancias restringiendo su movimiento a través de ella de forma selectiva cuando se aplica una fuerza impulsora.

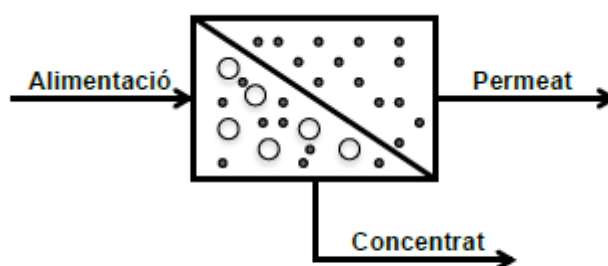


Fig.4.8. Esquema básico funcionamiento membranas (Herrera 2014).

La NF es un proceso de membrana impulsado por presión que es aplicable en la separación de componentes disueltos con un peso molecular de corte (PMC) de aproximadamente 200-1000 Da (Baker 2004; Van Der Bruggen & Vandecasteele 2003), o de 100-1000 Da (Oatley et al. 2013), un tamaño de poro típico de 1 nm (Mohammad et al. 2014) y un rechazo de

cloruro de sodio entre un 20 y 80%. Estas propiedades son intermedias entre: las membranas de ósmosis inversa (OI) con un rechazo de sal de más de 90% y un PMC de menos de 50 Da, y la ultrafiltración (UF), con un rechazo de sal de menos del 5% (Baker 2004). La OI, NF, UF junto con la microfiltración (MF) constituyen procesos de membrana capaces de eliminar partículas o especies solubles, pero la característica distintiva entre ellas es su tamaño de poro efectivo, que determina el tamaño mínimo de partícula que será rechazado por la membrana (Fig. 4.9, Tabla.4.8). Además el rango de presiones a las que trabajan varía como muestra la siguiente tabla:

Tabla 4.8. Comparación de los procesos de membrana por presión. Modificado de (Sotto 2008)

	OI	NF	UF	MF
Tamaño de poro	< 2 nm	0.5 - 10 nm	0.01 – 0,1 µm	> 0.1 µm
Presión de operación (bar)	10 - 100	5 - 35	1 - 5	< 2

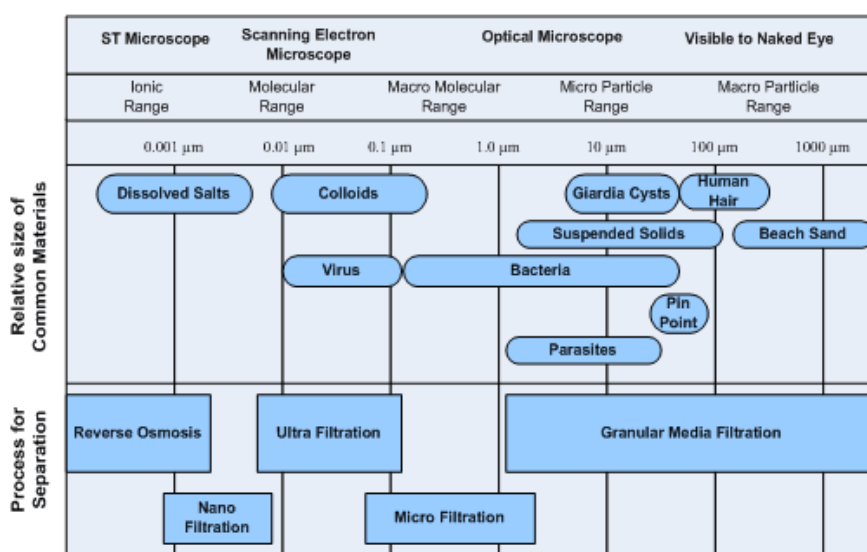


Fig.4.9. Procesos de separación según la medida aproximada de los poros de la membrana. (Filtration 2015)

Como se observa en Fig.4.9 una filtración granular rechaza partículas de hasta aproximadamente un tamaño de una micra (1000 nm). Si se necesita filtrar partículas más pequeñas, se deben considerar los procesos de membranas citados anteriormente. En la Fig.4.10 se muestran las características de estos procesos.

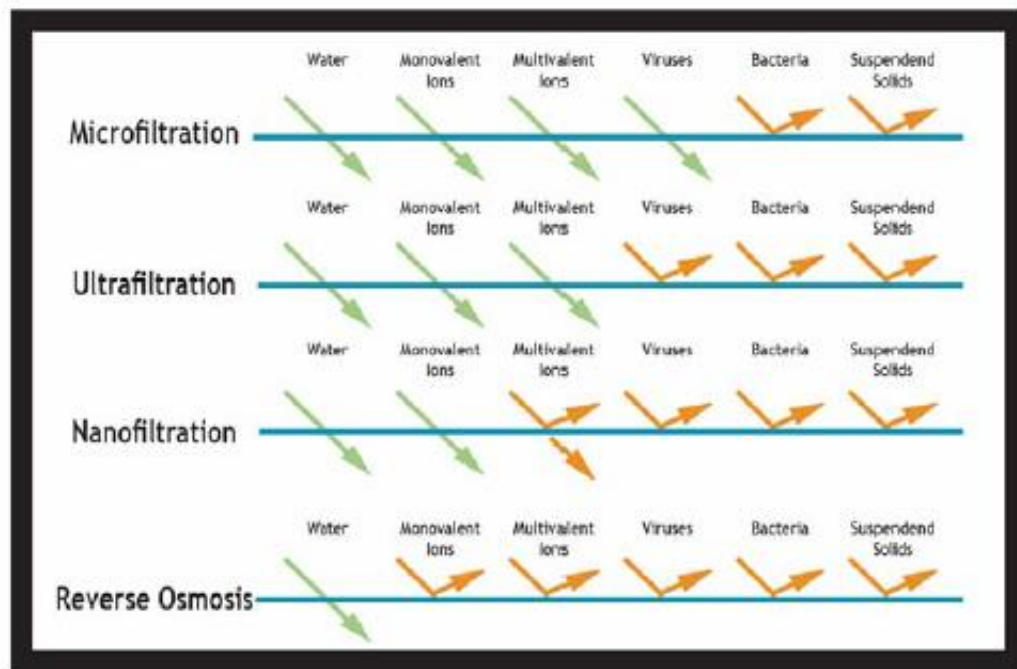


Fig.4.10. Características de los procesos de membrana. (US Environmental 2009)

La MF es capaz de retener partículas de un tamaño superior a 100 nm y puede eliminar los sólidos en suspensión y bacterias (Fig.4.10), pero no retiene cualquier tipo de soluto disuelto o material biológico más pequeño, como los virus. La ultrafiltración es efectiva sólo para el rango de tamaño 10-100 nm, rechaza la mayoría de las proteínas, virus, y coloides de agua subterránea (Baker 2004). En cuanto a la NF se utiliza generalmente para eliminar partículas de 0.5-10 nm y rechaza la mayoría de las moléculas orgánicas de mayor tamaño, azúcares, e iones multivalentes. Sin embargo rechaza en menor medida los iones monovalentes, entre un 30 y 60% (Mohammad et al. 2014). Para eliminarlos, se requiere de membranas de OI que rechazan casi todo el material, excepto el agua y las especies orgánicas simples (tales como alcoholes de cadenas muy cortas y ácidos) (Baker 2004).

4.3.2. Configuración de la membrana

4.3.2.1. Configuración en espiral

Esta es la configuración que se utiliza en este proyecto final de carrera. Además es la más utilizada a escala industrial ya que la densidad de flujo es constante, tienen un mínimo ensuciamiento y su limpieza es fácil (Cuartas 2005). El modo de filtración que se utiliza en esta configuración de membrana es tangencial (Fig.4.11).

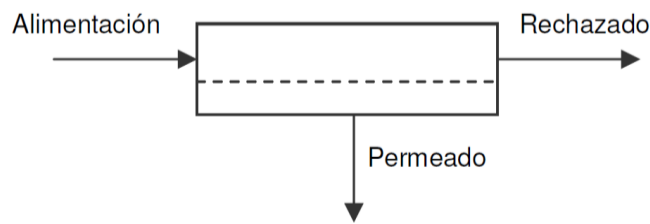


Fig.4.11. Esquema del flujo tangencial. (Guastalli 2006)

En el proceso de flujo tangencial requiere el bombeo de la solución de alimentación tangencialmente a la superficie de la membrana. De esta manera el caudal circula en esta dirección y produce dos corrientes diferenciadas, el concentrado (rechazo) y el permeado.

Como se ve en la Fig.4.12 el módulo de membrana en espiral está formado por varias membranas planas enrolladas, separadas unas de otras por un espaciador dentro de un tubo. Los espaciadores mantienen abierto un canal de flujo para la alimentación que promueve un flujo de rechazo turbulento, consiguiendo reducir el ensuciamiento y aumentar la vida útil de las membranas.

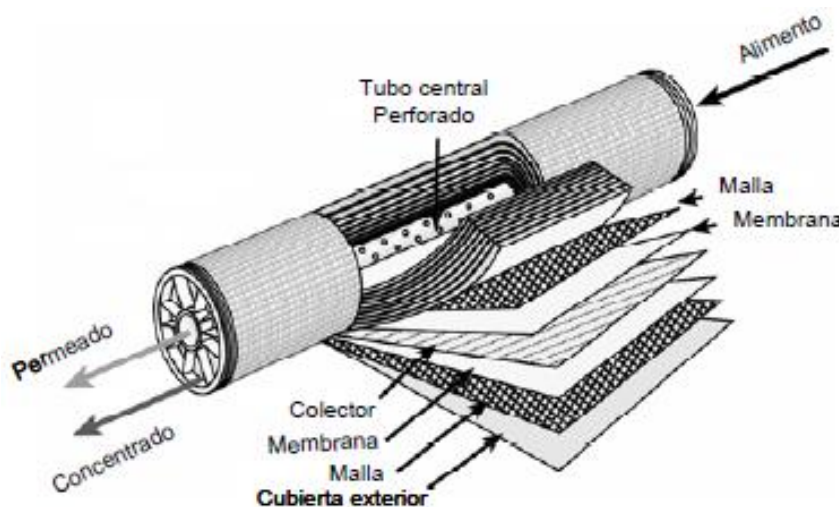


Fig.4.12. Esquema membrana en espiral. (Sotto 2008)

Con esta configuración se consigue una gran superficie en un espacio reducido. La membrana es la encargada de dejar pasar el agua pura hacia el eje, mientras retiene las sales disueltas del agua de entrada. Las láminas semipermeables están alternadas con un separador impermeable y con una malla, por lo que, hay tantas mallas y separadores como láminas. El separador es el que permite separar el permeado del concentrado y evitar su

contaminación (Reig 2011). Todo se enrolla formando una espiral alrededor de un tubo central perforado que recoge el permeado y se cierra con una capa exterior de poliéster con fibra de vidrio para garantizar el estancamiento del módulo.

4.3.2.2. Configuración plana

La configuración de membrana plana está formada por láminas semipermeables y separadores, de esta manera por un lado de la membrana incide la alimentación, reteniendo las sales y dejando pasar el agua pura en el otro lado (Fig.4.13). El modo de filtración que se utiliza en esta configuración de membrana es también tangencial.

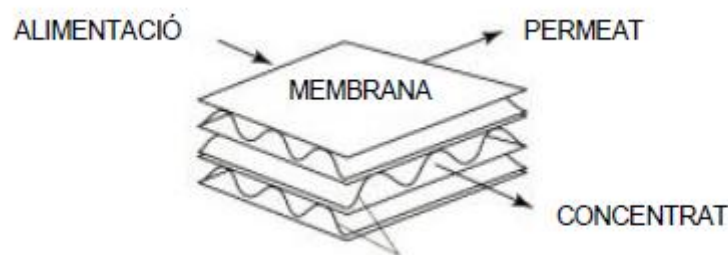


Fig.4.13. Esquema de una membrana plana. (Leiva 2013)

El principal inconveniente es que este tipo de configuración sirve solo para escala de laboratorio. Como ocupa mucho espacio no tiene sentido utilizarla a escala industrial.

4.3.3. Desarrollo histórico

La NF comenzó como un spin off de la OI y UF. El término nanofiltración no fue “acuñado” hasta la segunda mitad de la década de 1980 pese a que este tipo de membranas ya existían en los años 60 pero se conocían como OI de baja presión. De hecho fue a finales de la década de los 50 con el desarrollo de las membranas asimétricas de acetato de celulosa (AC) para la desalinización de agua de mar, que se constituyó la base para el desarrollo de membranas de OI y UF más modernas que dieron lugar a una nueva disciplina: la nanofiltración (Shäfer 2005).

A principios de los años 60 se hizo un esfuerzo por desarrollar este tipo de membranas y aunque a principios de 1970 ya existía una amplia gama, los materiales de celulosa del que estaban hechas mostraron una falta de estabilidad química y biológica que limitó en gran medida sus aplicaciones. No fue hasta la invención de membranas basadas en compuestos sin celulosa a principios de los 70 que la NF dio un paso adelante. Ya en la segunda mitad de los 80 se podía disponer ampliamente de este tipo de membranas y eran de mayor

utilidad para el tratamiento de agua, productos lácteos, y para las industrias químicas. Además comenzó un nuevo enfoque con el desarrollo de membranas cerámicas e inorgánicas (Shäfer 2005).

Las primeras plantas de NF que se desarrollaron estaban destinadas esencialmente para el ablandamiento del agua y aún hoy en día, el uso de la NF en la eliminación de la dureza sigue siendo uno de sus principales usos. Sin embargo, la eliminación de compuestos orgánicos disueltos pronto se convirtió en una parte esencial en el uso de la NF ya que la eliminación de la materia orgánica natural es necesaria para la mayoría de las unidades de producción, especialmente cuando se trata agua de superficie, y puede hacerse eficientemente mediante esta tecnología (Van Der Bruggen & Vandecasteele 2003)

Ya durante la década de los 90, la NF hizo un gran avance en la eliminación de contaminantes para la producción de agua potable y se utiliza tanto para el tratamiento de aguas superficiales como subterráneas. Además, sirve para eliminar otros muchos compuestos no deseados en el agua como microcontaminantes, pesticidas, compuestos orgánicos volátiles, virus y bacterias, salinidad, nitratos, arsénico... (Reig 2011)

En la última década, la NF ha mostrado ser una tecnología prometedora para eliminar los contaminantes orgánicos e inorgánicos mayores y menores (Pages et al. 2013) y su uso ha aumentado rápidamente en las industrias química, petroquímica, biológica y desalinizadora (Hussain et al. 2008). Hoy en día la NF tiene la capacidad de resolver gran variedad de problemas de separación ya que existen una amplia gama de membranas (Fig.4.14)

Las membranas de NF se han estudiado en gran medida debido a que proporcionan ventajas específicas sobre las membranas de OI convencionales para la filtración de agua. Las operaciones de NF normalmente producen un flujo de agua más alto y a menudo se puede operar a presiones más bajas, que reducen la energía de consumo (Skluzacek et al. 2007).

Los avances en los últimos 6 años han mostrado un crecimiento significativo de los artículos publicados sobre membranas de NF en muchas áreas diferentes. Por ejemplo, Mohammad et al. 2014 destacan que sobre la base de una búsqueda rápida usando la base de datos Scopus, encontraron un total de 1.642 trabajos publicados acerca de membranas de NF desde 2008 hasta 2014 (Fig.4.15).

Membrane	Manufacturer	MWCO (Da)	Maximum temperature (°C)	pH range	Stabilized salt rejection (%)	Composition on top layer
NF270	Dow Filmtec ^a	200–400	45	2–11	>97%	Polyamide thin-film composite
NF200	Dow Filmtec ^a	200–400	45	3–10	50–65% CaCl ₂ 3% MgSO ₄ 5% Altrazine	Polyamide thin-film composite
NF90	Dow Filmtec ^a	200–400	45	3–10	85–95% NaCl >97% CaCl ₂	Polyamide thin-film composite
TS80	TriSep ^b	150	45	2–11	99%	Polyamide
TS40	TriSep ^b	200	50	3–10	99%	Polypiperazineamide
XN45	TriSep ^b	500	45	2–11	95%	Polyamide
UTC20	Toray ^c	180	35	3–10	60%	Polypiperazineamide
TR60	Toray ^c	400	35	3–8	55%	Cross-linked polyamide composite
CK	GE Osmonics ^d	2000	30	5–6.5	94% MgSO ₄	Cellulose acetate
DK	GE Osmonics ^d	200	50	3–9	98% MgSO ₄	Polyamide
DL	GE Osmonics ^d	150–300	90	1–11	96% MgSO ₄	Cross-linked aromatic polyamide
HL	GE Osmonics ^d	150–300	50	3–9	98% MgSO ₄	Cross-linked aromatic polyamide
NFX	Synder ^e	150–300	50	3–10.5	99% MgSO ₄ 40% NaCl	Proprietary polyamide thin-film composite
NFW	Synder ^e	300–500	50	3–10.5	97% MgSO ₄ 40% 20% NaCl	Proprietary polyamide thin-film composite
NFG	Synder ^e	600–800	50	4–10	50% MgSO ₄ 10% NaCl	Proprietary polyamide thin-film composite
TFC SR100	Koch ^f	200	50	4–10	>99%	Proprietary thin-film composite polyamide
SR3 D	Koch ^f	200	50	4–10	>99%	Proprietary thin-film composite polyamide
SPIRAPRO	Koch ^f	200	50	3–10	99%	Proprietary thin-film composite polyamide
ESNA1	Nitto-Denko ^g	100–300	45	2–10	89%	Composite polyamide
NTR7450	Nitto-Denko ^g	600–800	40	2–14	50%	Sulfonated polyethersulfone

^a Midland, Michigan, USA.
^b Goleta, CA, USA.
^c Tokyo, Japan.
^d Le Mee sur Seine.
^e Vacaville, CA, USA.
^f Wilmington, Massachusetts, USA.
^g Somicon AG, Basel, Switzerland.

Fig.4.14. Membranas comerciales de NF con la especificación de los fabricantes. (Mohammad et al. 2014)

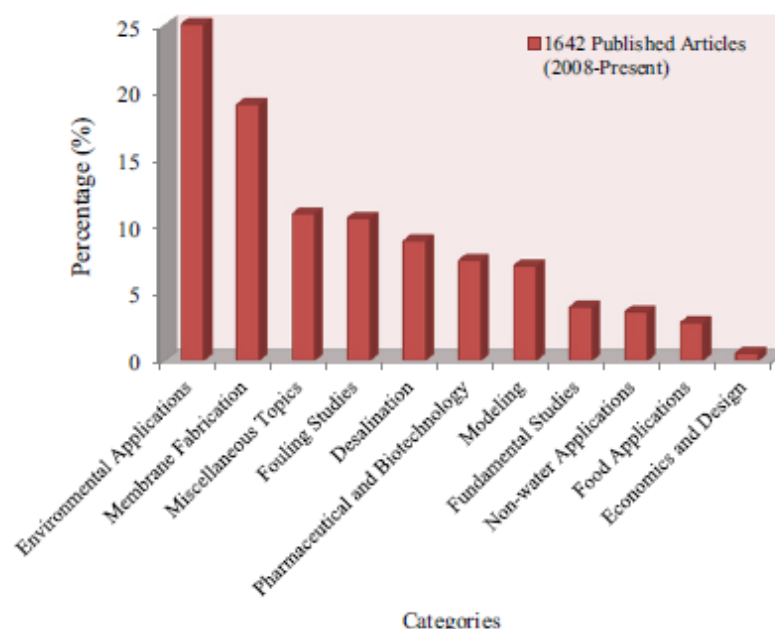


Fig.4.15. Categorización de artículos sobre procesos de NF de 2008 a 2014. (Mohammad et al. 2014)

Como se muestra en la Fig. 4.15, los artículos trataban, principalmente, aplicaciones ambientales (25%) y la fabricación de membranas (19%).

De todos modos, pese al crecimiento de artículos sobre NF y a sus prometedoras perspectivas, todavía hay algunos inconvenientes que frenan su uso en aplicaciones a gran escala como por ejemplo: (Van der Bruggen et al. 2008)

- El denominado fouling (Ensuciamiento de las membranas causado por la deposición de sustancias suspendidas o disueltas en sus superficies externas o en sus poros (Shäfer 2005).
- La alta salinidad de los concentrados que se generan y que suponen un reto a la hora de limitar su impacto medioambiental.
- Una vida limitada de las membranas debido a un deterioro causado por las continuas limpiezas a las que deben ser sometidas.

4.3.4. Aplicación de la NF en la eliminación/recuperación de los fosfatos

Se han hecho numerosos estudios sobre la NF en la eliminación de los fosfatos en sus diferentes formas inorgánicas (Fig.4.1). Hong et al. 2009 estudiaron su rechazo en membranas comercialmente disponibles (Fig.4.14) en un rango de pH de 5.6 a 8.4. Concretamente a pH 7, el rechazo de fosfato fue del 99,3% y 91,2% para unas membranas NF90 y NF270, respectivamente. Rechazos de fosfato similares se reportaron por Van Voorthuizen et al. 2005 que obtuvieron un rechazo de un 98% al utilizar una membrana NF90 para tratar un efluente anaeróbico (Van Voorthuizen et al. 2005).

Al usar una membrana NF200 cargada negativamente Ballet et al. 2007 observaron unas retenciones relativamente altas (85% para H_2PO_4^- , 96% para HPO_4^{2-}) en comparación con las de otros aniones con la misma carga. Además, vieron que los aniones de fosfato, en particular las especies monovalentes, dependen de los parámetros químicos (concentración de la alimentación, la fuerza iónica, el pH) y de la presión aplicada. En membranas de carga superficial negativa, vieron que los fosfatos reducen su paso a través de la membrana al aumentar el pH de la alimentación (Ballet et al. 2007).

La NF ha demostrado ser un proceso eficaz en el ahorro de energía en las EDARs que valorizan el fosfato en forma de estruvita. Por ejemplo, Bradford-Hartke et al. 2012 determinaron que se podía llegar a ahorrar más de un 30% al cambiar de la disposición convencional (Fig.4.16) a otras disposiciones (Fig.4.17 y Fig.4.18).

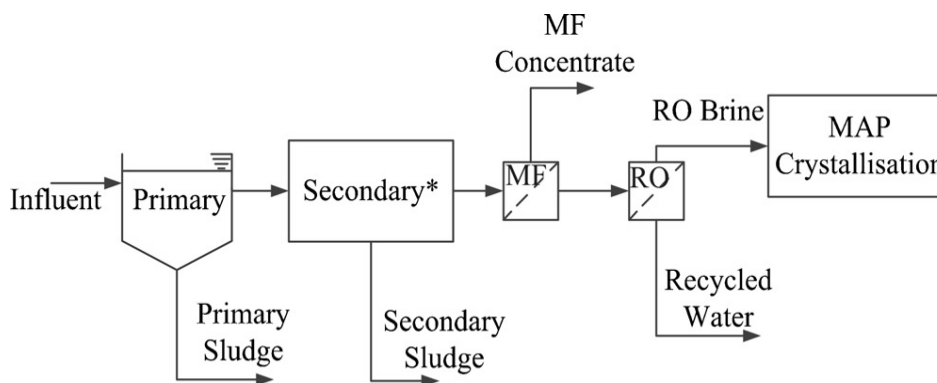


Fig.4.16. Diagrama de proceso de una EDAR con una disposición convencional. (Bradford-Hartke et al. 2012)

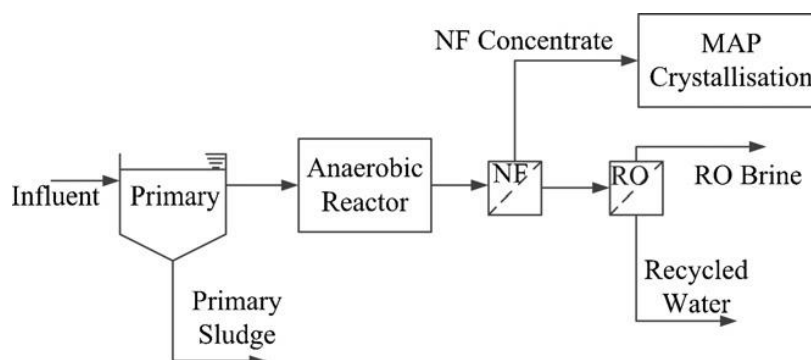


Fig.4.17. Diagrama de proceso de una EDAR con una disposición no convencional. (Bradford-Hartke et al. 2012)

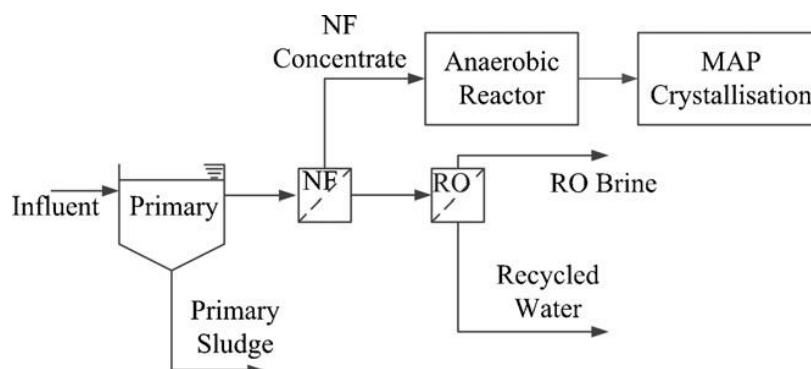


Fig.4.18 Diagrama de proceso de una EDAR con una disposición no convencional. (Bradford-Hartke et al. 2012)

Aunque los lodos de las EDARs contienen metales pesados, son ricos en P y por lo tanto representan una gran fuente potencial para recuperarlo y valorizarlo (Tabla 4.3). En combinación con un pre-tratamiento de oxidación a baja presión, la NF se puede utilizar como proceso para la recuperación del P (Blöcher et al. 2012). Debido al pre-tratamiento, la alimentación del proceso de NF tiene un pH bajo (alrededor de 1.5) y se consigue una corriente similar a partir de las cenizas de lodo filtrándolas con ácido sulfúrico (Niewersch et al. 2014). En la descripción del proceso Niewersch et al. 2014 comentan que con el bajo pH, la membrana está cargada positivamente y el fosfato al estar principalmente bajo la forma H_3PO_4 o H_2PO_4^- , no es rechazado por la membrana con unos porcentajes tan elevados consiguiendo de esta manera un permeado que contiene fosfato purificado de los metales de los lodos.

Por ejemplo, Schütte et al. 2015 a al querer recuperar el P de unos lodos con metales de una EDAR para posteriormente valorizarlo como estruvita, consiguieron unos rechazos de fosfato de un 22% a pH 0.5 y de un 94% para la mayoría de los metales consiguiendo de esta manera obtener un permeado rico en P y prácticamente libre de metales (Schütte et al. 2015).

5. Modelización del rechazo de especies iónicas en procesos de NF

5.1. Mecanismos de transporte en membranas de NF

Existen dos mecanismos de transporte, ampliamente aceptados, para explicar el transporte de masa a través de membranas de NF: el poros-flujo (porus-flow) y el solución-difusión (solution-diffusion). El mecanismo de poros-flujo es aquel en el que las especies permeables se transportan gracias al flujo convectivo, impulsado por la diferencia de presión que existe entre los dos lados de la membrana, a través de sus poros. Según este modelo, la separación entre el permeado y el concentrado se debe al tamaño del poro de la membrana, es decir, se excluirán geoméricamente aquellas partículas que sean mayores que el diámetro del poro. Este modelo es el más utilizado para describir los flujos en membranas de poros medios y la ecuación que describe este fenómeno es la ley de Darcy:

$$J_i = K' \cdot c_i \cdot dp/dx \quad (\text{Ec.5.1})$$

Donde:

- J_i : flujo ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
- K' : coeficiente característico del medio ($\text{cm}^2/\text{atm} \cdot \text{s}$)
- c_i : concentración del componente i en el medio (g/cm^3)
- dp/dx : gradiente de presión existente en el poro del medio (atm/cm)

En cuanto al modelo de solución-difusión, las especies permeables se disuelven en el material de la membrana y se difunden a través suyo bajo un gradiente de concentración (desde la región más concentrada a la que lo está menos) (Cuartas 2005). Los solutos son separados debido a las diferencias de solubilidad en la membrana y al coeficiente de difusión. La ley que describe este proceso es la ley de Fick:

$$J_i = -D_i \cdot dc_i/dc_x \quad (\text{Ec.5.2})$$

Donde:

- J_i : flujo ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
- D_i : coeficiente de difusión (cm^2/s)
- dc_i/dc_x : gradiente de concentración del componente i (g/cm^4)

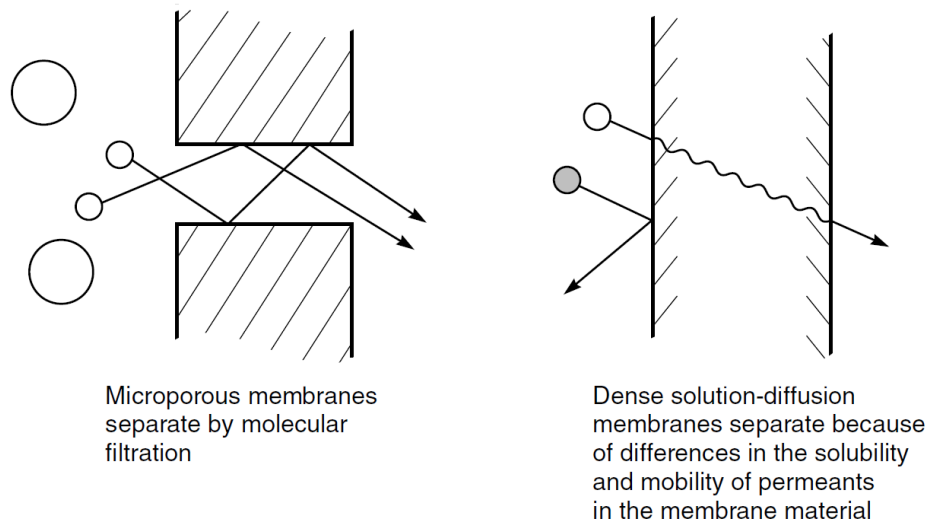


Fig.5.1. Esquema de los dos mecanismos de transporte molecular en NF. (Baker 2004)

En general, los flujos convectivos en membranas impulsadas a presión son muy comparables a los obtenidos con membranas por simple difusión. La diferencia entre los mecanismos de poros-flujo y los de solución-difusión se encuentra en el tamaño relativo y la permanencia de los poros. Para las membranas en las que el transporte está mejor descrito mediante el modelo de poros-flujo (ley de Darcy), los poros son relativamente grandes y fijados, no sufren fluctuaciones de posición ni de volumen durante los movimientos del permeado. Por otra parte, para las membranas en las que el mecanismo de transporte que se ajusta más es el de solución-difusión (ley de Fick), el volumen libre en la membrana son pequeños espacios entre las cadenas de polímeros causados por el movimiento térmico de las moléculas del polímero. Estos volúmenes aparecen y desaparecen a medida que el permeado atraviesa la membrana (Baker 2004).

Cada proceso de separación de membrana tiene un tamaño nominal de diámetro de poro y según éste se le ajusta mejor un modelo teórico u otro tal como se muestra en la Fig. 5.2:

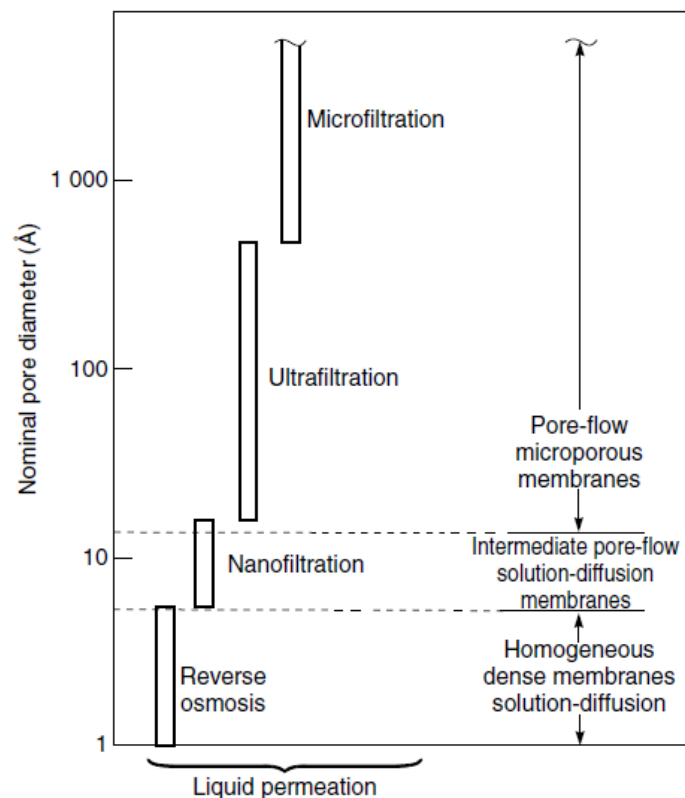


Fig.5.2. Esquema del tamaño nominal del poro y el mejor modelo teórico para los principales procesos de membrana. Modificado de (Baker 2004)

Se observa que la NF queda en un rango intermedio entre los dos mecanismos citados anteriormente. De hecho, aún hoy en día hay autores que utilizan uno o el otro según si consideran que la membranas son porosas o densas.

5.1.1. Polarización por concentración

Al aplicar una presión externa a la corriente de alimentación con una concentración C_a , sobre la cara de la membrana, el disolvente pasa a través de ésta. Si la membrana muestra rechazo por el soluto, tendrá lugar una permeabilidad parcial, se acumulará soluto no permeado en la capa límite y por lo tanto se desarrollará un perfil de concentración (Fig.5.3). Este fenómeno se denomina polarización por concentración. El soluto distribuido en la interfaz membrana/disolución, es transportado a través de la membrana tanto por el mecanismo convectivo como por el de disolución-difusión. En la cara del permeado, ocurre un segundo proceso de distribución y aparece una concentración final de soluto en la corriente de permeado C_p (Cuartas 2005).

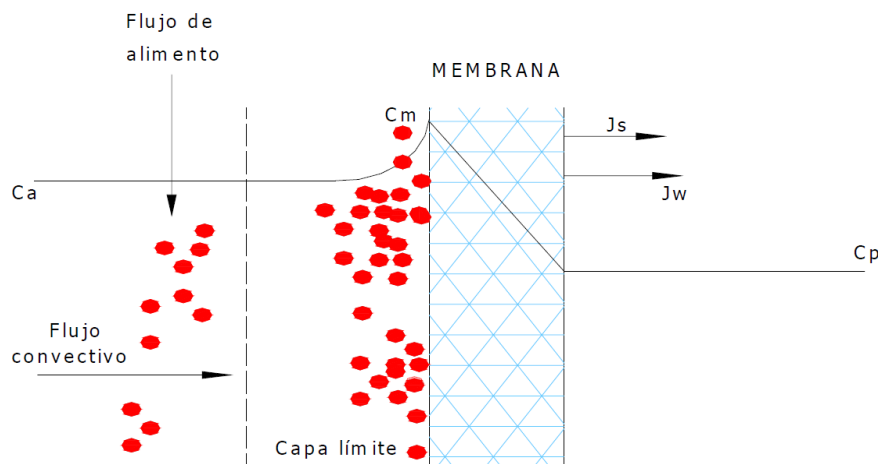


Fig.5.3. Esquema del fenómeno de polarización por concentración en una membrana de NF.
(Cuartas 2005)

La polarización por concentración dificulta la filtración ofreciendo resistencia al transporte a través de la membrana. La hidrodinámica del sistema tiene influencia directa en la reducción de la resistencia de transporte en la interfaz de la membrana. Por lo tanto, la eficiencia de la membrana no depende exclusivamente de sus propiedades, sino también de las condiciones de operación de todo el sistema, así como de su diseño, ya que interesa distribuir el flujo en la interfaz de la membrana para ayudar a disminuir el efecto que la polarización por concentración tiene sobre el rendimiento.

5.1.2. Mecanismo de exclusión de Donnan y dieléctrico

En procesos de NF, la distribución de solutos no cargados en la interfaz capa límite/membrana se debe al mecanismo de exclusión por tamaño. Este mecanismo también aparece en procesos de MF y UF. Debido a su tamaño, un soluto solo tiene acceso a una parte del área total de la superficie de un poro. Esto causa la exclusión del soluto por la superficie de la membrana (Cuartas 2005). Una separación entre diferentes solutos solo se dará si estos tienen diferencias significativas de tamaño. En el caso de solutos cargados se conocen dos mecanismos de transferencia: (Guastalli 2006)

- El principio de exclusión de Donnan (Fig.5.4), tiene un efecto pronunciado sobre el mecanismo de transporte cuando la superficie de la membrana está cargada (membranas con carga superficial). Si ésta posee una carga superficial, los solutos con carga opuesta a la de la membrana (contra-iones) son atraídos, mientras que los solutos con la misma carga que la membrana (co-iones) son repelidos. En la superficie de la membrana se producirá una distribución de contra y co-iones,

causando de este modo una separación adicional de los solutos cargados. El principio de electroneutralidad debe cumplirse, por lo que co-iones y contra-iones deben pasar en proporción estequiométrica. Los iones de peso molecular superior al PMC de la membrana son retenidos por su tamaño. Así mismo, se ha observado un rechazo preferente de iones multivalentes frente a iones monovalentes. Incluso, si la relación de concentraciones entre especies monovalentes y divalentes es lo suficientemente alta puede haber más concentración de co-iones en el permeado que en el alimento, dando lugar a valores de rechazos negativos (Cuartas 2005).

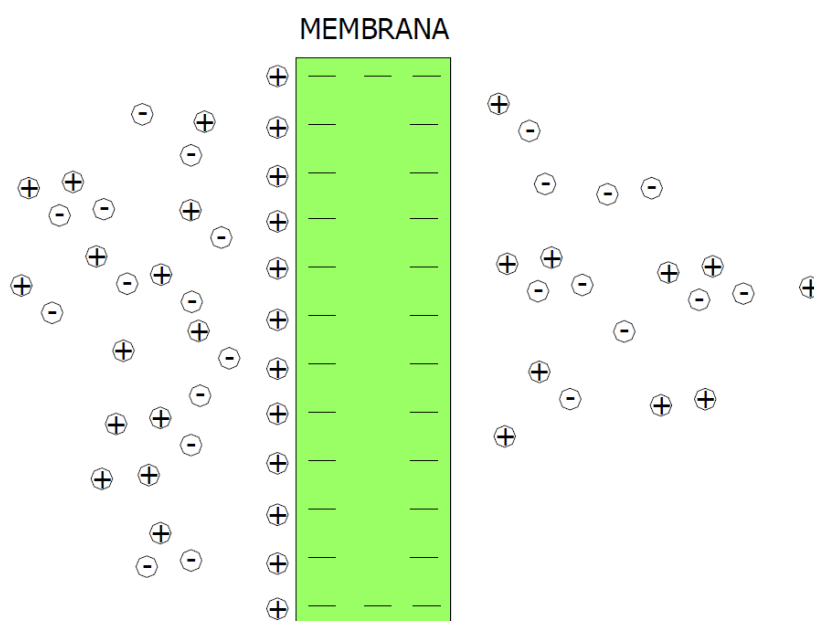


Fig.5.4. Principio de exclusión de Donnan en una membrana cargada negativamente. (Cuartas 2005)

- La exclusión dieléctrica es un mecanismo que se considera característico de la NF. Ésta se debe a la interacción de iones con las cargas eléctricas inducidas por iones enlazados en la interfaz entre dos medios con diferente constante dieléctrica, en particular una membrana y un disolvente (Yaroshchuk 2000). Si un ión está localizado entre un medio con una alta constante dieléctrica (como puede ser agua o cualquier otro disolvente polar) y la interfaz de un medio con media o baja constante dieléctrica (como puede ser una membrana polimérica o inorgánica) el ión induce cargas de su mismo signo en el medio de baja constante dieléctrica. Por lo tanto, existe un fenómeno de repulsión y exclusión entre el ión que se encuentra en el medio polar y el que se encuentra en la membrana debido a que son ambos del mismo signo. La carga de polarización es proporcional a la carga del ión. Como la

energía de exclusión es proporcional al cuadrado de la carga del ión, tanto aniones como cationes son rechazados de los poros de la membrana (Fig.5.5) (Yaroshchuk 2001).

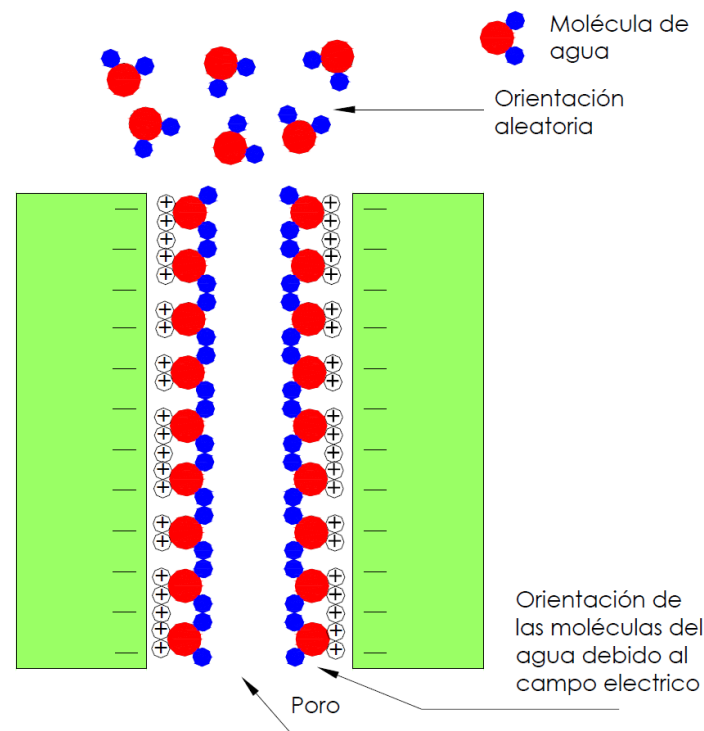


Fig.5.5. Esquema del mecanismo de exclusión dieléctrica. (Cuartas 2005)

En condiciones en que la constante dieléctrica dentro del poro es igual a la constante dieléctrica del agua, se produce un cambio en la energía libre electrostática del ión al ser transferido desde el seno de la disolución hasta el poro, dando como resultado su exclusión (Reig 2011).

5.2. Modelo SDFM

Los orígenes de este modelo se remontan a los años sesenta y setenta con el modelo de solución-difusión que se utilizó principalmente para la descripción de la OI aunque también se ha empleado para el modelizar la NF. El *Solution-Diffusion-Film Model* (SDFM) es el modelo de solución-difusión completado con el modelo de película (o film) adyacente a la membrana (capa de concentración-polarización). Se utiliza para explicar el comportamiento de mezclas electrolíticas debido al fenómeno de solución-difusión, el efecto de campo eléctrico y tiene en cuenta la concentración de polarización. Este modelo contempla la modelización de mezclas de electrolitos formadas por una sal en mayor concentración,

llamada sal dominante, y dos iones traza, los cuales se encuentran en menor proporción (Yaroshchuk et al. 2011).

En el SDFM supone que el transporte de soluto trans-membrana ocurre sólo vía difusión y electromigración, sin tener en cuenta la convección. El proceso sigue la siguiente ecuación:

$$J_s = J_v \cdot c_s'' = P_s \cdot (c_s^{(m)} - c_s'') = \frac{D_s}{L} \cdot (c_s^{(m)} - c_s'') \quad (\text{Ec.5.3})$$

Donde:

- J_s : flujo de la sal dominante ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)
- J_v : flujo volumétrico trans-membrana (m/s)
- c_s'' : concentración de la sal dominante en el permeado (mol/m^3)
- P_s : permeabilidad de difusión de la sal dominante a través de la membrana (m/s)
- $c_s^{(m)}$: concentración de la sal dominante en la superficie de la membrana (mol/m^3)
- D_s : coeficiente efectivo de difusión de la sal dominante en la membrana (m^2/s)
- L : espesor de la membrana (m)

A partir de la ecuación anterior se obtiene la ecuación del rechazo intrínseco de la sal dominante, es decir, sin tener en cuenta la polarización por concentración:

$$R_{int} = 1 - \frac{c_s''}{c_s^{(m)}} = J_v / (P_s + J_v) \quad (\text{Ec.5.4})$$

Teniendo en cuenta la polarización por concentración, se obtiene la ecuación 5.5 con el rechazo observable de la sal dominante: (Yaroshchuk et al. 2011)

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_s''}{c_s'} = J_v \cdot e^{-J_v/P_s} / \left(P_s + J_v \cdot e^{-J_v/P_s} \right) \quad (\text{Ec.5.5})$$

Donde:

- c_s' : concentración de la sal dominante en la alimentación (mol/m³)
- P_δ : permeabilidad de difusión en la capa de polarización respecto a la sal dominante (m/s)

El protocolo de tratamiento de datos consiste en tratar el rechazo de la sal dominante mediante el modelo SDFM para obtener la permeabilidad de la membrana a la sal dominante y el espesor de la capa no agitada o de polarización (δ).

En la capa de polarización existen gradientes de concentración de la sal dominante provocados por las diferentes difusividades de los iones que dan lugar a campos eléctricos. Estos campos actúan sobre los iones traza y proporciona información sobre el acoplamiento eléctrico en la capa de polarización debido a la sal dominante.

El efecto de los campos eléctricos y de la capa de polarización sobre los iones traza lleva a deducir la ecuación 5.6, la cual corrige la concentración de los iones en la superficie de la membrana considerando estos dos fenómenos (Yaroshchuk et al. 2011)

$$\frac{c_t^{(m)}}{c_t'} = \frac{e^{Pe_t} [1 + R_s^{(obs)} (e^{Pe_s} - 1)]^{Z_t \cdot \theta_\delta} [1 - (1 - R_t^{(obs)}) \int_{\exp(Pe_t)}^1 dy]^{Z_t \cdot \theta_\delta}}{[1 + R_s^{(obs)} (y^{-\alpha} - 1)]^{Z_t \cdot \theta_\delta}} \quad (\text{Ec.5.6})$$

Donde:

- $c_t^{(m)}$: concentración de la traza en la superficie de la membrana (mol/m³)
- c_t' : concentración de la traza en la alimentación (mol/m³)
- $Pe_{s,t} = J_v \frac{\delta}{D_{s,t}}$: números de Peclet de las sales dominante (s) y traza (t)
- $\delta = D_s / P_\delta$: grosor la capa no agitada (m)

- $D_s^\delta = (Z_+ - Z_-)D_+D_- / (Z_+D_+ - Z_-D_-)$: coeficiente de difusión de la sal dominante en la capa no agitada (m^2/s)
- D_t^δ : coeficiente de difusión de la traza en la capa no agitada (m^2/s)
- D_+ y D_- : coeficientes de difusión de cationes y aniones respectivamente (m^2/s)
- Z_+ y Z_- : carga de los cationes y aniones respectivamente.
- $\theta^\delta = D_+ - D_- / (Z_+D_+ - Z_-D_-)$
- $\alpha = D_t^\delta / D_s^\delta$
- $R_{t\ o\ b\ s} = 1 - c_t'' / c_t'$: rechazo observable de la traza
- c_t'' : concentración de la traza en el permeado (mol/m^3)

En el caso particular de una única sal dominante e iones traza, la transmisión recíproca intrínseca de una traza (f_t) se puede representar como una función de la transmisión recíproca de la sal dominante (f_s):

$$f_t = (f_s)^b + K \cdot (f_s - (f_s)^b) / (1 - b) \quad (Ec.5.7)$$

Donde:

- $f_{s,t} = c_{s,t}^{(m)} / c_{s,t}'' = 1 / (1 - R_{s,t})$
- $b = Z_t \theta^m$

- $K = D_s / D_t$

Se puede observar (Ec.5.7) que los datos experimentales dependen solamente de los parámetros b y K .

Por último se pueden estimar las permeabilidades de la membrana a los diferentes iones:

$$P_{\pm} = P_s / (1 - b \frac{z_{\pm}}{z_t}) \quad (\text{Ec.5.8})$$

$$P_t = P_s / K \quad (\text{Ec.5.9})$$

Donde:

- P_{\pm} : permeabilidades de la membrana para los iones de la sal dominante (m/s)
 - P_t : permeabilidades de la membrana para los iones de la traza (m/s)
- (Yaroshchuk et al. 2011)

6. Metodología experimental

6.1. Descripción de la instalación

Para la elaboración de los experimentos se ha utilizado una planta piloto a escala laboratorio que consta de un módulo de membrana en espiral (Fig.6.1, 6.2).



Fig.6.1. Fotografía de la planta piloto de módulo de membrana en espiral.

La disolución que está en el depósito de alimentación se impulsa mediante una bomba hacia el sistema. Primero pasa por un filtro de cartucho que elimina las impurezas que pudieran dañar la membrana de NF y seguidamente llega a ésta dónde se obtienen dos flujos diferenciados (el permeado y el concentrado). Ambos son devueltos de nuevo al tanque y son recirculados de nuevo al sistema. De esta manera se garantiza que la concentración de la alimentación se mantenga más o menos constante y se pueden recoger las muestras para poder luego analizarlas.

La planta piloto consta de válvulas para regular la presión y el caudal, conductímetros que permiten conocer la conductividad del permeado, del concentrado y de la alimentación, y sensores de presión a la entrada y salida de la membrana (Fig.6.2). Mediante un monitor se pueden controlar estos parámetros además de poder conocer la temperatura de la disolución.

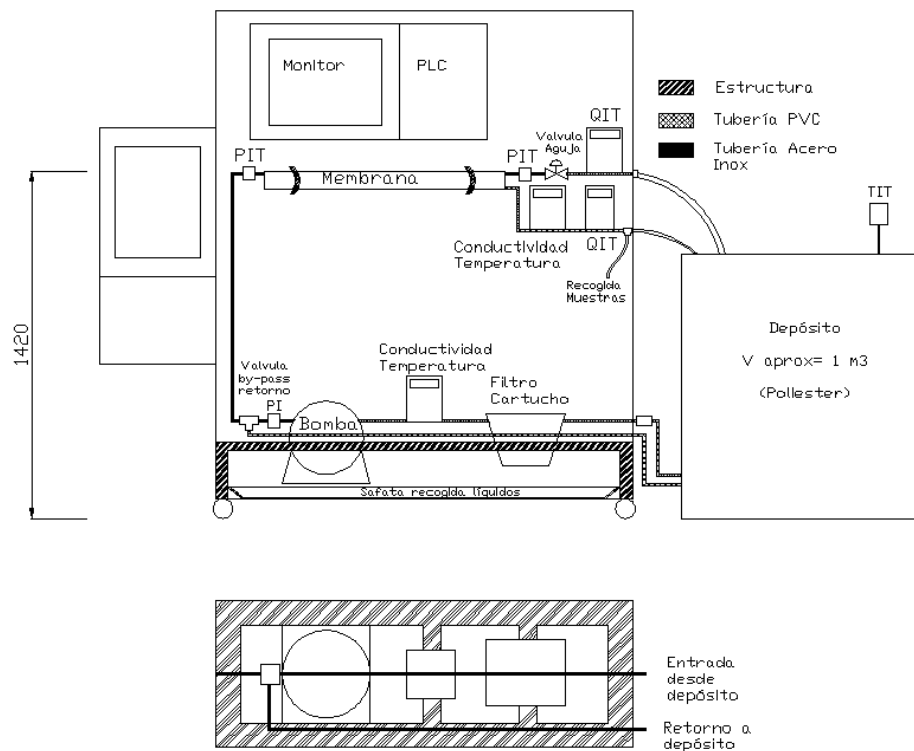


Fig.6.2. Esquema de funcionamiento de la planta piloto.

6.2. Composición de la membrana NF-270

La membrana que se utiliza en el presente PFC es una membrana NF-270 con carga superficial negativa de Dow Chemical. Sus condiciones de operación se muestran en la Fig.6.3 dónde además se puede apreciar que está hecha con un película fina de poliamida, que constituye la capa activa de la membrana. Su función es la de rechazar o dejar pasar los iones que están en contacto con ella. Bajo la capa de poliamida existe una capa de material de polisulfona macroporoso que soporta la capa de poliamida. Estas dos capas quedan sobre una tercera capa de poliéster que proporciona integridad mecánica al conjunto (Fig.6.4) (Sotto 2008).

Operating Limits

• Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
• Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
• Maximum Operating Pressure	600 psi (41 bar)
• Maximum Feed Flow Rate - 4040 elements	16 gpm (3.6 m ³ /hr)
• - 2540 elements	6 gpm (1.4 m ³ /hr)
• Maximum Pressure Drop - tape wrapped	13 psig (0.9 bar)
• - fibreglassed	15 psig (1.0 bar)
• pH Range, Continuous Operation ^a	2 - 11
• pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1 - 12
• Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
• Free Chlorine Tolerance ^c	< 0.1 ppm

^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).
^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010 for NF90.
^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

Fig.6.3.Límites de operación de la membrana NF-270. (Dow Chemical, 2015)

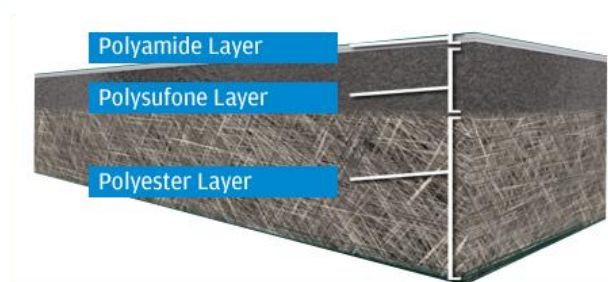


Fig.6.4. Esquema de las diferentes capas de una membrana de NF. (Herrera 2014)

En el caso de la NF-270, la cara activa está formada por polipiperazina-amida, que presenta una estructura química como la que es muestra a la figura 6.5: (Sotto 2008)

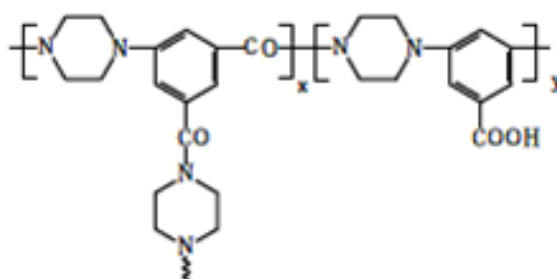


Fig.6.5. Estructura de la capa activa de la membrana NF-270. (Sotto 2008)

La capa de polisulfona que presenta la NF-270 es de poli (éter arilensulfona). Su estructura química se muestra en la figura 6.6:

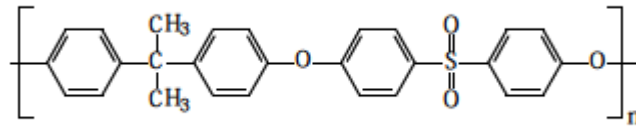


Fig.6.6. Estimació de la corba real de temperatures del conjunt. (Sotto 2008)

6.3. Definición de los parámetros experimentales

6.3.1. Presión osmótica

Primero hay que calcular la presión osmótica (π) de la solución, ya que es a partir de esta presión que comenzará producirse el permeado. La presión osmótica de una disolución depende de su concentración y sigue una ley similar a la de los gases perfectos.

$$\pi = n_{iones} c_{sal} RT \quad (\text{Ec.6.1})$$

Donde:

- π : presión osmótica del NaCl (atm)
- n_{iones} : número de iones (cationes y aniones) que componen la sal
- c_{sal} : concentración de la sal (mol/dm³)
- R : constante general de los gases ideales ($R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$)
- T : temperatura (K)

6.3.2. Presión trans-membrana

$$TMP = \frac{(P_{alimentación} + P_{conc})}{2} - P_{perm} \quad (\text{Ec.6.2})$$

Donde:

$P_{\text{alimentación}}$: presión de la alimentación a la entrada del módulo (MPa)

P_{conc} : presión del concentrado a la salida del módulo (MPa)

P_{perm} : presión del permeado a la salida del módulo (MPa)

6.3.3. Flujo volumétrico trans-membrana

$$J_v = Q_p / A_{ef} \quad (\text{Ec.6.3})$$

Donde:

- J_v : flujo volumétrico trans-membrana (l/h·m²)
- Q_p : caudal del permeado (l/h)
- A_{ef} : área efectiva de la membrana ($A_{ef} = 2.6 \text{ m}^2$)

6.3.4. Permeabilidad del agua

$$K_w = J_v / TMP \quad (\text{Ec.6.4})$$

- K_w : Permeabilidad del agua (l/h·m²·bar)

6.3.5. Rechazo de soluto

$$R = 1 - c_p / c_f \quad (\text{Ec.6.5})$$

Donde:

- c_p : conductividad del permeado (mS/cm)
- c_f : conductividad de la alimentación (mS/cm)

6.3.6. Transmisión de soluto

$$T = c_p / c_f = 1 / (1 - R) \quad (\text{Ec.6.6})$$

6.4. Diseño de experimentos

Se realizan seis experimentos diferentes (Tabla.6.1). Para ello se elaboran seis disoluciones distintas (el HPO_4^{2-} está presente en todas ellas ya que las mezclas tienen un $\text{pH} > 7.5$) que contienen una sal dominante e iones traza. Las sales dominantes utilizadas son el cloruro de sodio (NaCl) y el sulfato de sodio (Na_2SO_4) ya que sus componentes son mayoritarios en aguas salobres. Los iones traza usados son (NH_4^+ , K^+) por ser característicos de los ríos en Cataluña, Mg^{2+} por ser característico de las aguas salobres y el HPO_4^{2-} por ser el componente que contiene el P se querrá valorizar.

Tabla.6.1. Diseño de los experimentos.

Sal dominante	Sal traza	Concentración de alimentación		TMP
		Sal dominante	Sal traza	
		(mol/l)	(mol/l)	(MPa)
NaCl	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.1	0.002	5-20
	K_2HPO_4	0.1	0.002	5-20
	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1	0.0008	5-20
Na_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.1	0.0005	7.5-20
	K_2HPO_4	0.1	0.0005	7.5-20
	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1	0.0005	7.5-20

Al hacer la disolución hay que tener en cuenta las solubilidades de cada sal en el agua. De esta manera se calculan las cantidades de sal comercial que es necesario mezclar con el agua. Antes de realizar los experimentos, se analiza el agua del grifo mediante cromatografía iónica para determinar que iones además de los de los experimentos se están añadiendo a la hora de elaborar la disolución. Como se usa agua del grifo en vez de agua desionizada (por falta de cantidad), se resta la cantidad de los componentes que se pudieran haber añadido al usarla.

$$m_{com} = \frac{(c_{sal} - c_{ión_{sal}}) \cdot V_{dlo} \cdot PM_{com}}{1000 \cdot PM_r \cdot \%Pur_{com}} \quad (Ec.6.7)$$

Donde:

- m_{com} : masa de sal comercial (g)
- c_{sal} : concentración de la sal (mg/l)
- $c_{ión_{sal}}$: Concentración del ión presente el agua del grifo bajo la forma de la sal del experimento (mg/l)
- PM_{com} : peso molecular del producto comercial (g/mol)
- PM_r : Peso molecular real (g/mol)
- V_{dlo} : volumen total de la disolución (l)
- $\%Pur_{com}$: pureza del producto comercial

Se elabora un volumen de disolución de 100 litros. Para ello se hace la mezcla de las dos sales (la dominante y la traza) y se disuelven con el agua del grifo. La concentración de la sal dominante es en todos los experimentos de 0.1M, mientras que la de la sal traza varía entre un 2% (0.002M) y 0.5% (0.0005M) de la concentración dominante. Finalmente, el rango de presión varía desde un valor cercano al de la presión osmótica de la sal dominante hasta 2 MPa.

6.5. Protocolo de operación

6.5.1. Puesta en marcha

Antes de comenzar con un experimento, como pueden quedar restos de sales en la membrana, se debe limpiarla para evitar que el siguiente experimento quede influido por uno anterior. Para ello se hace circular por el sistema agua desionizada durante al menos una hora con el fin de que la membrana recupere su permeabilidad.

Posteriormente, se elabora la mezcla correspondiente llenando el tanque de alimentación con los 100l de disolución y por último se la hace circular a través de la membrana durante al menos una hora y media para que su capa activa se densifique.

6.5.2. Realización del experimento

En primer lugar se abre la válvula de by-pass para que la presión aumente y seguidamente se abre lentamente la válvula de aguja para que el caudal aumente progresivamente. Una vez que el caudal del permeado llega a 0.1l/min se recoge una muestra del tanque de alimentación y una primera muestra del permeado. Se deja estabilizar el sistema y se anotan los siguientes valores: caudal y conductividad del permeado, conductividad de la alimentación, temperatura y presión a la entrada y salida de la membrana. Posteriormente se aumenta un poco la presión y se recoge una segunda muestra del permeado, se deja estabilizar el sistema, y se apuntan los valores anteriormente mencionados. De esta misma forma se opera sucesivamente hasta tener ocho muestras de permeado a diferentes presiones repartidas entre la presión en la que se empezó a obtener el permeado y 2MPa. Finalmente se acaba el experimento reduciendo poco a poco la presión para no dañar la membrana.

6.5.3. Análisis de las muestras

Una vez que las muestras están a la temperatura ambiente se mide su conductividad con un conductímetro.



Fig.6.7. Conductímetro

Posteriormente se analizan las muestras que se han recogido durante el experimento mediante cromatografía iónica (CI). El equipo de CI del laboratorio está formado por dos

columnas, una columna para el análisis de cationes y una columna para analizar aniones. Dispone de un mostreador automático, y gracias al software Chromeleon se pueden ver los análisis de las muestras en tiempo real. Una vista general del equipo de cromatografía iónica y un detalle de cada uno de los cromatógrafos se muestra en las Fig.6.7.

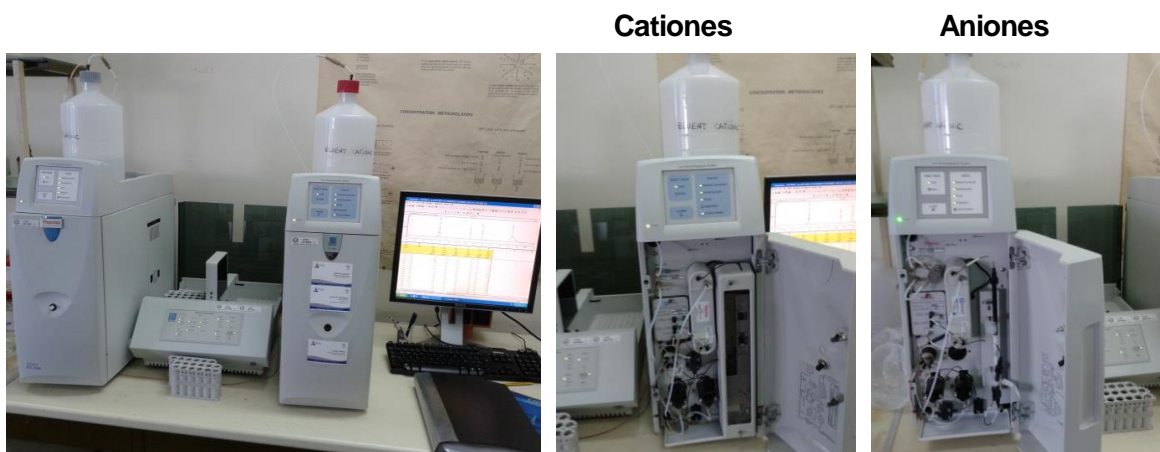


Fig.6.8. Equipo de Cl.

7. Modelización de los datos experimentales y discusión de los resultados

Una vez analizadas las concentraciones de los diferentes iones de las muestras, éstas se introducen en una hoja de cálculo Excel y se procede a calcular el rechazo de los diferentes iones de la solución y a modelizar los datos según el modelo SDFM. Éste permite obtener las permeabilidades trans-membrana de cada ión de la disolución de alimentación y finalmente se pueden obtener las curvas de rechazo en función de los flujos trans-membrana. La modelización de los resultados con el modelo SDFM se lleva a cabo mediante el programa Matlab. Para ello en un primer momento se modeliza el rechazo de la sal dominante (se obtienen los valores P_{δ} y P_s). A continuación, se fijan los valores obtenidos para la sal dominante y se ajustan las sales traza mediante los parámetros b y K (Ec.5.7).

En las gráficas que se muestran en el siguiente apartado se puede comprobar que el modelo utilizado es válido y se ajusta a los datos experimentales obtenidos de la sal dominante y de las trazas.

7.1. Curvas de rechazo experimentales

7.1.1. NaCl como sal dominante

En las Fig.7.1, Fig.7.2, Fig.7.3 se muestran los resultados de los tres primeros experimentos con NaCl como sal dominante. En éstas se representan los puntos experimentales del rechazo de los iones (r_{obs}) y las curvas de rechazo obtenidas mediante el SDFM (r_{obs} SDFM). Todo ello en función de diferentes flujos trans-membrana, J_v .

Se puede observar que el modelo es válido ya que las curvas obtenidas se ajustan a los datos experimentales obtenidos, tanto para la sal dominante, como para los iones traza.

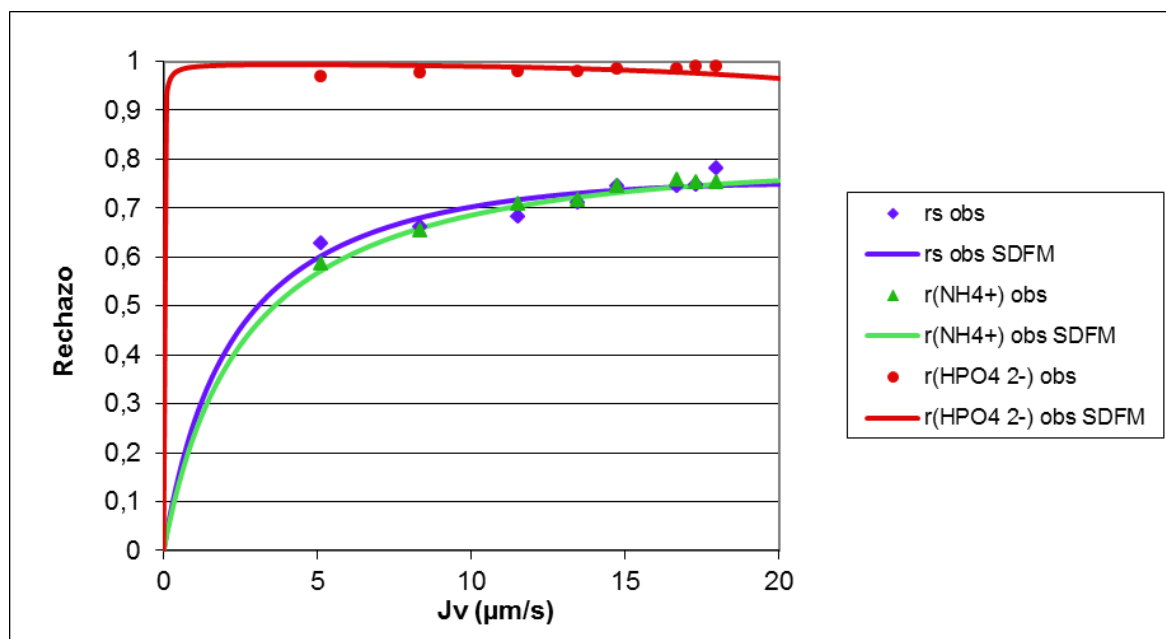


Fig.7.1. Rechazo con NaCl como sal dominante y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ como sal traza. (1^{er} experimento)

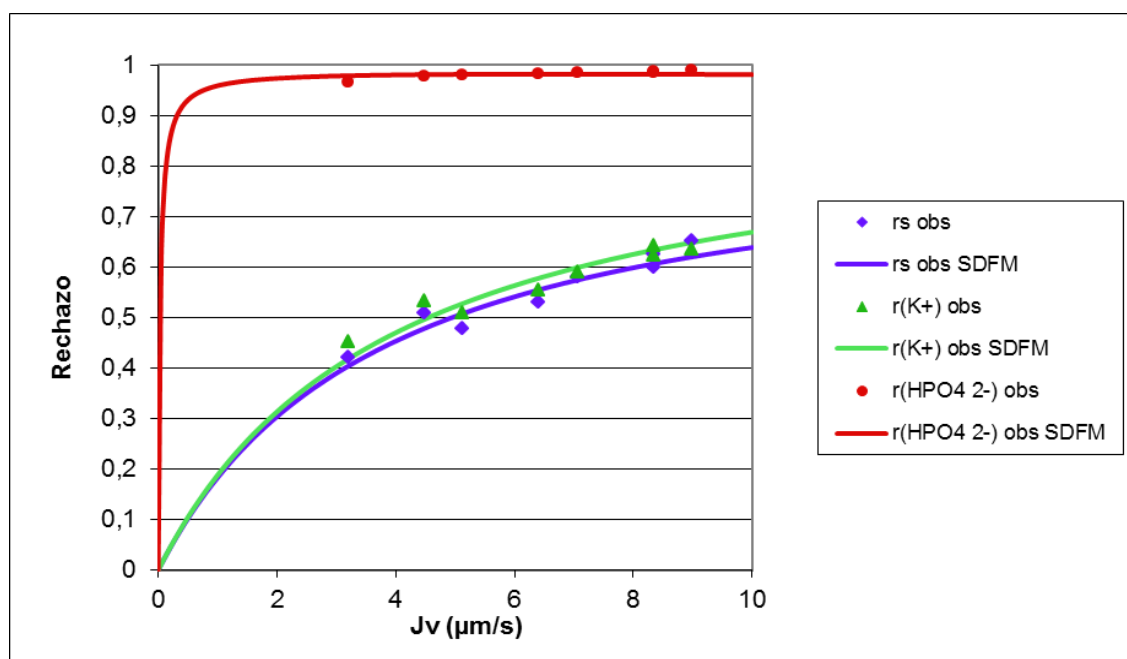


Fig.7.2. Rechazo con NaCl como sal dominante y K_2HPO_4 como sal traza. (2^{ndo} experimento)

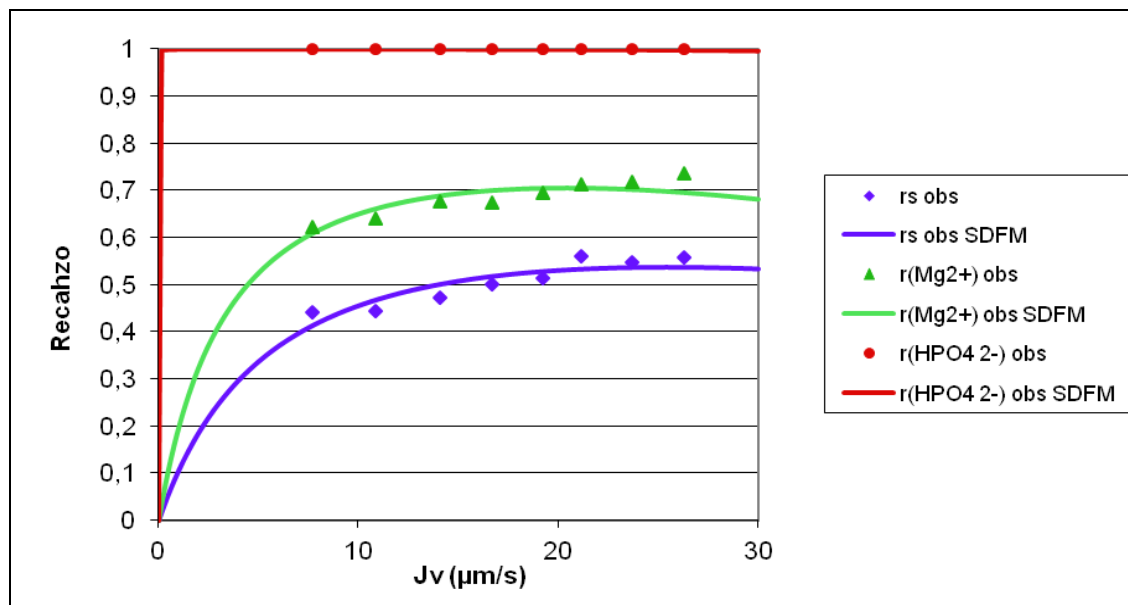


Fig.7.3. Rechazo con NaCl como sal dominante y MgHPO₄ como sal traza. (3^{er} experimento)

En el caso de los dos primeros experimentos, el rechazo de los cationes monovalentes usados como traza (NH_4^+ , K^+) es similar al de la sal dominante siendo ligeramente inferior en el caso del NH_4^+ y ligeramente superior para el K^+ . En cuanto al tercer experimento el catión divalente (Mg^{2+}) tiene un rechazo superior a la sal dominante, y como se había mencionado anteriormente, esto se debe a que las membranas de NF rechazan en mayor medida los iones divalentes. Esto se puede observar igualmente para el HPO_4^{2-} que tiene un rechazo considerablemente superior al de la sal dominante e iones monovalentes en todos los experimentos. Además su rechazo es incluso superior al del Mg^{2+} , lo que es coherente, ya que la membrana NF-270 tiene una carga superficial negativa y por lo tanto elimina mejor los aniones que los cationes.

7.1.2. Na_2SO_4 como sal dominante

En las Fig.7.4, Fig.7.5, Fig.7.6 se muestran los resultados experimentales y la modelización de los otros tres experimentos realizados con Na_2SO_4 como sal dominante.

Se puede observar también en este caso que el modelo es válido ya que las curvas obtenidas se ajustan a los datos experimentales obtenidos, tanto para la sal dominante, como para los iones traza.

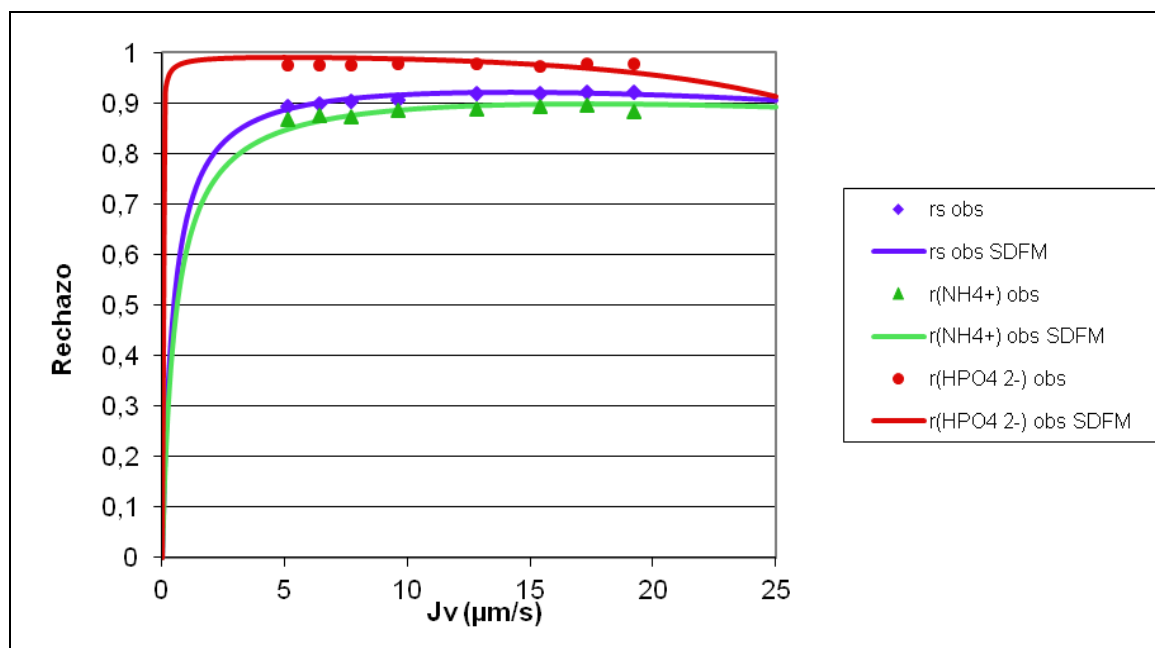


Fig.7.4. Rechazo con Na_2SO_4 como sal dominante y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ como sal traza. (4^{to} experimento)

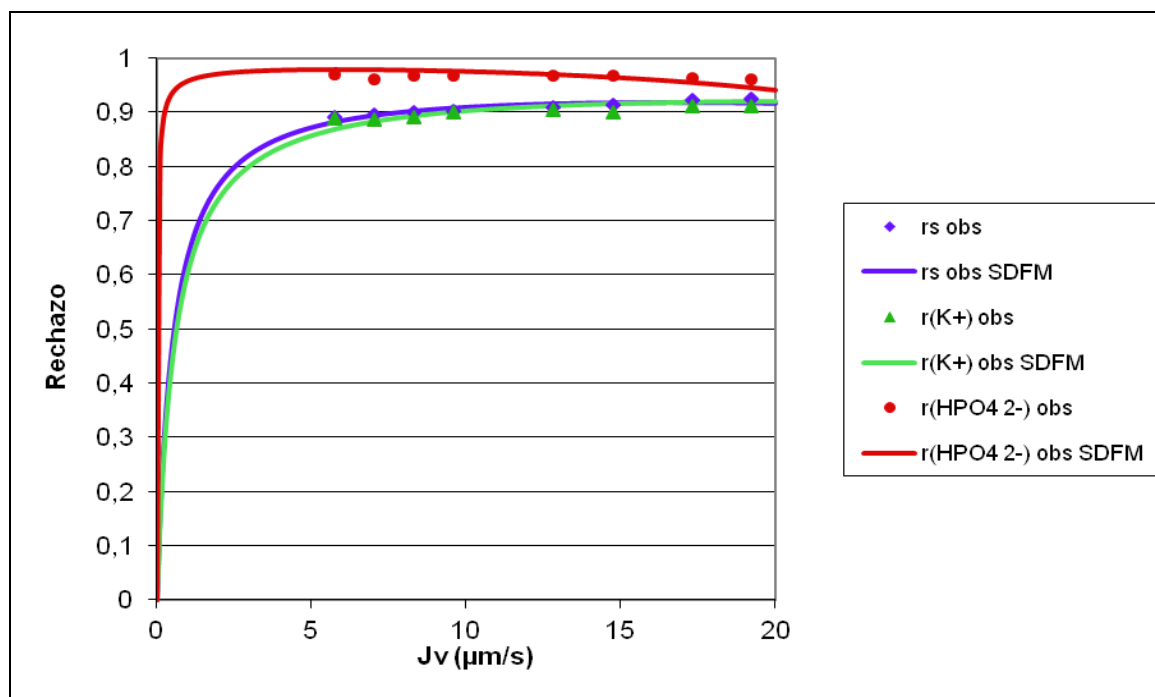


Fig.7.5. Rechazo con Na_2SO_4 como sal dominante y K_2HPO_4 . (5^{to} experimento)

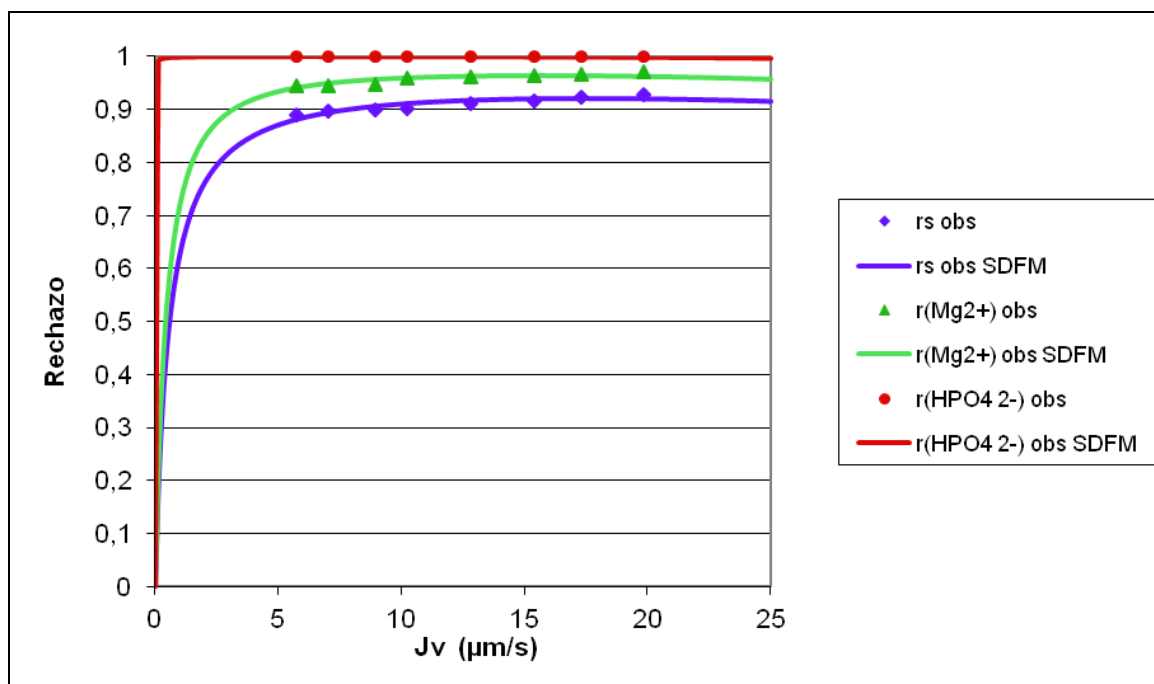


Fig.7.6. Rechazo con Na_2SO_4 como sal dominante y MgHPO_4 . (6º experimento)

Se puede observar que el rechazo de la sal dominante es superior en estos tres experimentos (>90%) que en los tres anteriores (<75%). Esto se debe a que el SO_4^{2-} es un ión divalente y por lo tanto es menos permeable ($P_{\text{promedio SO}_4^{2-}} = 0.2 \text{ m/s}$) que el ión monovalente Cl^- ($P_{\text{promedio Cl}^-} = 4.4 \text{ m/s}$)

Además, se puede constatar que de la misma forma que en los tres primeros experimentos; el rechazo de los cationes monovalentes usados como traza (NH_4^+ , K^+) es similar al de la sal dominante, aunque siendo ligeramente inferior en ambos casos.

Por último se observa que el HPO_4^{2-} sigue presentando un porcentaje de rechazo superior al 90% que está por encima del rechazo del resto de componentes.

7.2. Comparación del rechazo de los cationes traza en función de la sal dominante

En las Fig.7.7, Fig.7.8, Fig.7.9 se muestran las gráficas de los rechazos de los tres cationes traza en función de la sal dominante (NaCl o Na_2SO_4).

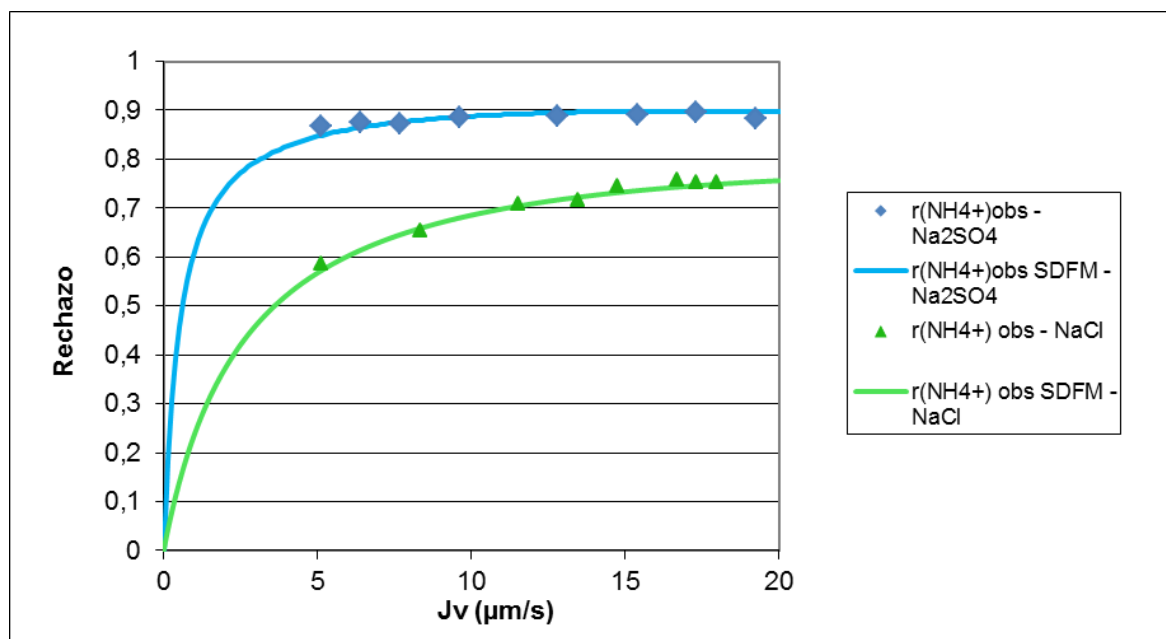


Fig.7.7. Rechazo de NH_4^+ en función de la sal dominante.

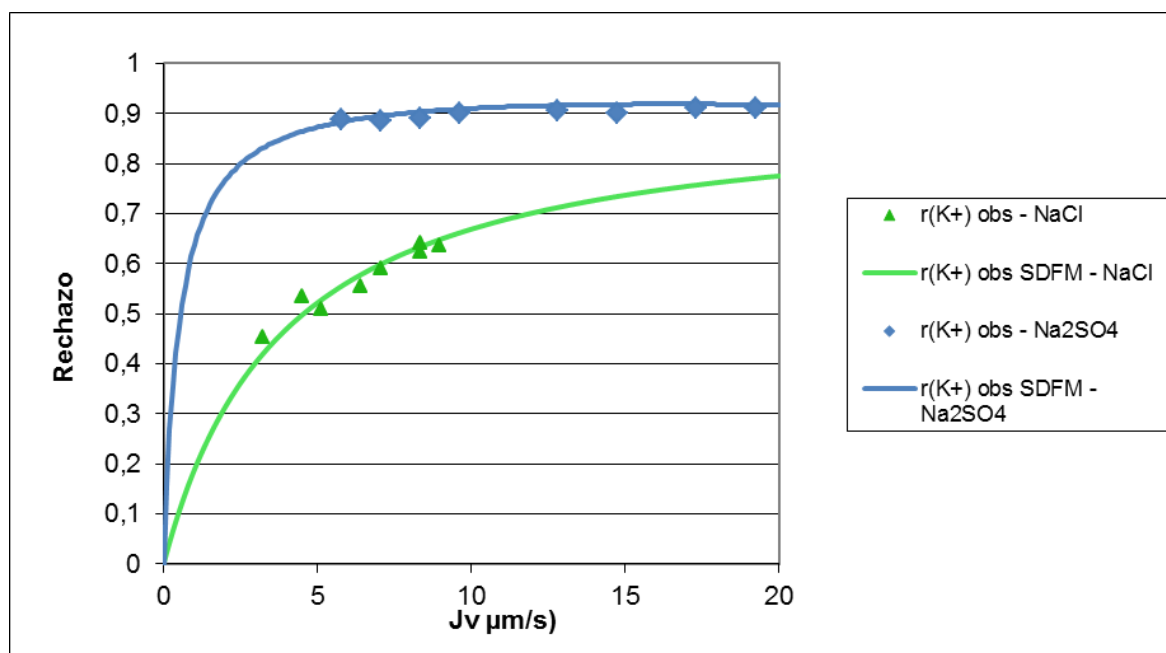


Fig.7.8. Rechazo de K^+ en función de la sal dominante.

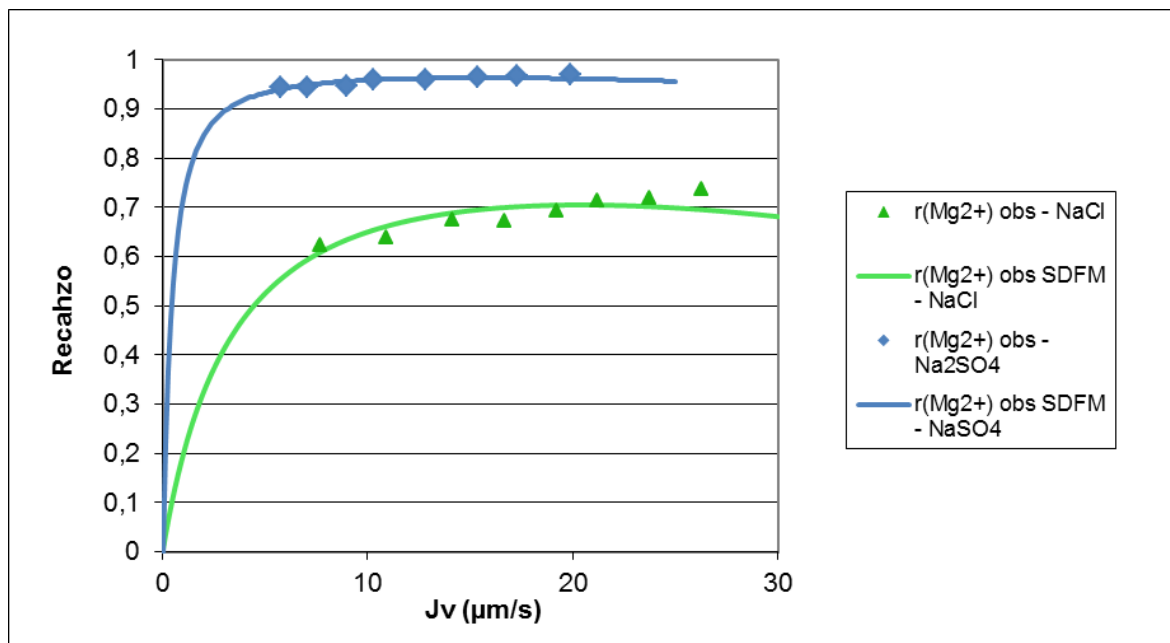


Fig.7.9. Rechazo de Mg^{2+} en función de la sal dominante.

El rechazo de los cationes traza es superior con Na_2SO_4 como sal dominante. La diferencia entre las dos sales dominantes es el anión (Cl^- y SO_4^{2-}). Esta diferencia de rechazos de los cationes traza, se debe a que el ion cloruro es monovalente y el sulfato divalente, y por lo tanto el sulfato, al tener un mayor rechazo debido a la repulsión eléctrica con la carga superficial de la membrana, forma una capa de polarización, frenando así el paso del soluto y solvente; mientras que en el caso del $NaCl$ la película formada permite una mayor circulación de los cationes.

Para el HPO_4^{2-} el rechazo es tan elevado que no se puede apreciar la diferencia en función de la sal dominante. Aún y así se va a ver como varía su rechazo en función del catión traza que lo acompaña en el siguiente apartado.

7.3. Rechazo del HPO_4^{2-} en función del catión traza

En la siguiente tabla se presentan los rechazos promedio de los experimentos del HPO_4^{2-} según el catión traza de la mezcla:

Tabla.7.1. Rechazos del HPO_4^{2-} en función del catión traza

Número experimento (Sal dominante)	1 (NaCl) 4 (Na_2SO_4)	2 (NaCl) 5 (Na_2SO_4)	3 (NaCl) 6 (Na_2SO_4)
Catión traza	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}
Rechazos	$r(\text{HPO}_4^{2-})$	$r(\text{HPO}_4^{2-})$	$r(\text{HPO}_4^{2-})$
	0,97224232	0,968651	0.9999
	0,9757835	0,968818	0.9999
	0,97640114	0,973667	0.9999
	0,97862909	0,975062	0.9999
	0,98099868	0,976542	0.9999
	0,97902276	0,977123	0.9999
	0,98250194	0,975326	0.9999
	0,98308599	0,975256	0.9999

Se puede observar que independientemente del catión traza los rechazos son muy elevados (>95%). Sin embargo, sí que se aprecia que en presencia del catión divalente (Mg^{2+}) el HPO_4^{2-} se rechaza aproximadamente un 2% más que con los cationes monovalentes. En presencia de éstos la variación de su rechazo es muy pequeña (<1%). Esto se debe a que el Mg^{2+} y el HPO_4^{2-} al ser ambos iones divalentes, el rechazo del HPO_4^{2-} es mayor para mantener la electroneutralidad.

8. Coste del proyecto

Los costes del proyecto, se separan en dos grupos (bienes materiales y recursos humanos).

8.1. Bienes materiales

Se incluye en este apartado el precio de los materiales que se han tenido que comprar y utilizar para realizar la parte experimental del proyecto.

Los costes de los reactivos utilizados durante la fase de experimentación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla.9.1. Costes de las materias primas

Materia prima	Cantidad (u)	Coste unitario (€/u)	Coste (€)
NaCl (g)	1750.56	0.04	70.02
Na ₂ SO ₄ (g)	4288.29	0.03	128.65
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)	20.97	0.02	0.42
K ₂ HPO ₄ (g)	42.55	0.01	0.43
MgHPO ₄ ·3H ₂ O (g)	11.61	0.02	0.23
Agua potable (m ³)	0.8	1.276	1.02
Agua desionizada (m ³)	0.2	1000	200
Bote de muestra	150	0.6	90
SUBTOTAL			491

En los costes experimentales se tiene en cuenta el precio de la planta piloto. Para cuantificar su coste, se calcula el coste de la construcción de la planta piloto, teniendo en cuenta el coste de los diferentes componentes del sistema y el coste de la ejecución, que incluye la programación del PLC, el cableado de los equipos, el trazado de los tubos y el montaje. El coste de cada uno de los componentes se muestra en la tabla 9.2.

Tabla.9.2. Costes de la construcción de la planta piloto

Descripción	Coste (€)
Equipos de la instalación: Bombas, convertidores de frecuencia, autómatas	11703.20
Equipos de NF: Caja de presión y membrana de NF	663.00
Bastidor	424.00
Instrumentación: Caudalímetros, conductímetros, sonda de temperatura y manómetros	6454.90
Accesorios de la instalación: Depósito de 1m ³ de poliéster con capa y filtros de cartucho	2314.00
Válvulas y accesorios	1698.24
Instalación eléctrica: Cuadro eléctrico para el PLC, magnetotérmico y diferencial.	5467.00
Programación del PLC	2451.00
Cableado	783.00
Trazado de los tubos	1755.00
Montaje de la estructura	1255.50
SUBTOTAL	34969

Sin embargo, se tiene en consideración que la planta piloto no ha sido totalmente amortizada, y se sabe que en un futuro próximo se utilizará para hacer otros proyectos. Por lo tanto, se tendrá en cuenta el coste de amortización y no el coste total de la instalación mediante la siguiente ecuación:

$$c_{\text{amortización}} = (c_{\text{total planta}} / \text{vida útil}) \cdot t_{\text{utilización}} \quad (\text{Ec.9.1})$$

Al considerar una vida útil de la planta piloto de 10años y un tiempo de utilización de 5 meses se obtiene un coste de amortización de **1457 €**.

Además para calcular el coste total del uso del laboratorio se tiene en cuenta el precio de la utilización de los aparatos (conductímetro, equipo de CI, matraces, balanza,...) que se han necesitado para hacer el proyecto.

Tabla.9.3. Coste del uso del laboratorio

Concepto	Cantidad (h)	Coste (€/h)
Uso de las instalaciones	300	10
SUBTOTAL		3000

Además se estiman los costes del material de oficina y material informático:

Tabla.9.4. Costes varios

Concepto	Coste (€)
Material informático	45
Material de oficina	5
SUBTOTAL	50

Teniendo en cuenta los diferentes costes comentados, se puede calcular el coste de bienes materiales.

$$C_{\text{bienes materiales}} = 491 + 1457 + 3000 + 50 = 4998\text{€} \quad (\text{Ec.9.2})$$

Finalmente el precio en concepto de bienes materiales es de **4998 €**

8.2. Recursos humanos

El coste de personal se calcula a partir de las horas dedicadas a las actividades que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla.9.5. Coste de personal

Actividad	Cantidad (h)	Coste por hora (€/h)	Coste (€)
Búsqueda bibliográfica	30	20	600
Lectura de la bibliografía	20	20	400
Experimentación	200	20	4000
Preparación y análisis de las muestras	100	20	2000
Modelización y análisis de los resultados	70	20	1400
Redacción de la memoria	120	20	2400
Revisión de la memoria	30	40	1200
SUBTOTAL			12000

Por lo tanto los costes de recursos humanos ascienden a **12000 €**

Por último se calcula el coste bruto total, sumando el coste de bienes materiales y los costes de personal, al que se le aplica el 21% de IVA (Tabla.9.6).

Tabla.9.6. Coste total del proyecto

Concepto	Coste (€)
Bienes materiales	4998
Recursos humanos	12000
Coste bruto total	16998
COSTE TOTAL	20568

Finalmente, se obtiene un coste total de aproximadamente **20600 €**

9. Impacto ambiental

En primer lugar se evaluará el impacto ambiental generado durante la realización del presente PFC. (Se obvia la fase de construcción y desmantelamiento de la planta piloto)

9.1. Impacto ambiental a escala laboratorio

A continuación se presenta una tabla con los impactos generados durante el proyecto y a continuación se explican más extensamente cada uno de ellos.

Tabla.10.1. Impactos generados durante el proyecto

Contaminación del agua	SI
Contaminación del aire	NO
Generación de residuos	SI
Emisiones sonoras y vibraciones	SI
Emisión de olores	NO

Los residuos líquidos que se generan son:

- Soluciones salinas poco concentradas (provenientes del permeado) cuya contaminación del agua es nula.
- Soluciones más concentradas (provenientes del concentrado y del tanque de alimentación) que tienen un impacto muy leve ya que se diluyen antes ser vertidas directamente a la red de alcantarillado público.

En cuanto a la contaminación del aire es nula ya que no se emiten ni gases de efecto invernadero ni contaminantes atmosféricos pero en cambio sí que se generan residuos:

- Botes de plástico que se usan para recoger las muestras. Éstos se vierten al contenedor de reciclaje adecuado una vez limpiados.
- Durante el proyecto se cambió un filtro de cartucho de polipropileno enrollado. Éste se depositó en un contenedor exclusivo para ser posteriormente tratado.

Además, mientras está en funcionamiento la planta piloto hay contaminación acústica ya que ésta emite ruido y vibraciones. De todos modos su impacto es leve puesto que no supera los 60dB y no se requiere de ningún tipo de protección.

Tampoco se generan olores porque en ningún momento se manipula ningún tipo elemento que pudiera provocarlo.

Finalmente, aunque no se genere in situ, como se consume electricidad (planta piloto, equipo de CI,...) existe un impacto a la hora de generarla.

9.2. Impacto ambiental a escala industrial

Aunque el presente proyecto tuvo lugar a escala laboratorio, se va a realizar un estudio cualitativo dónde se va a considerar el impacto ambiental que podría tener el funcionamiento de una planta de NF en una planta industrial que tratase aguas salobres mediante esta tecnología para la recuperación y valorización del P.

Tabla.10.2. Posibles impactos generados por una planta de NF a escala industrial.

Impacto paisajístico	Posible
Contaminación del agua	Sí
Emisión de olores	No
Contaminación del aire	No
Emisiones sonoras y vibraciones	Sí
Generación de residuos	Posible

Para evaluar el impacto paisajístico causado por la planta de NF, se debería saber su emplazamiento, si no, no es posible determinarlo. Aún y así, el módulo en espiral requiere un espacio bastante importante pese a que son instalaciones bastante compactas.

Hay una contaminación del agua, ya que la planta de NF genera un concentrado que no podrá ser vertido directamente al ecosistema. De todos modos como del concentrado se recuperará el P el impacto se verá reducido.

Por los mismos motivos que a escala laboratorio tampoco hay emisiones de olores ni contaminación del aire, sin embargo podrán generarse ruidos y vibraciones derivados del funcionamiento de la planta. De todos modos se puede considerar que el impacto sería leve ya que las plantas suelen estar dotadas con mediadas de atenuación y no se sobrepasarían los 70-80 dB.

En cuanto a los residuos, la planta genera un residuo potencial ya que en el concentrado habrán compuestos que si no son valorizados deberán ser enviados a vertederos controlados.

Finalmente, también existe el impacto derivado de la generación de la electricidad que consume la planta.

Conclusiones

En primer lugar, se ha demostrado que la NF es una tecnología eficaz a la hora de eliminar los compuestos inorgánicos indeseables en el agua, y especialmente el HPO_4^{2-} que se puede llegar a eliminar hasta un 99%.

En segundo lugar se ha comprobado que el modelo SDFM es válido ya que ha permitido ajustar correctamente los datos experimentales de las mezclas realizadas y determinar las curvas de rechazo de cada una de las especies iónicas en función del flujo trans-membrana de cada experimento. La eficacia del modelo SDFM es debida a que tiene en cuenta los efectos del campo eléctrico y los fenómenos de transporte de materia, tanto en la capa de polarización, como a través de la membrana de NF.

En tercer lugar, en cuanto al rechazo de las especies iónicas, en rasgos generales se ha comprobado que los iones divalentes se rechazan más que los monovalentes. Los cationes traza monovalentes se rechazan de forma similar a la sal dominante, mientras que el rechazo del catión traza Mg^{2+} es superior al de la sal dominante.

Se ha comprobado que la sal traza depende de la sal dominante, de este modo se obtienen unos rechazos superiores para los cationes traza cuando la sal dominante es Na_2SO_4 en vez de NaCl . Esto no sucede con el HPO_4^{2-} cuyo rechazo es siempre muy elevado (>90%) y superior al de la sal dominante. Sin embargo, el HPO_4^{2-} sí que se ve afectado por su catión traza, ya que cuando va acompañado de uno divalente (Mg^{2+}) se obtienen rechazos un 2% superiores que cuando va acompañado de uno monovalente (NH_4^+ , K^+).

Finalmente, aunque no haya sido objeto de estudio en este trabajo, se puede concluir que mediante la NF se puede concentrar el HPO_4^{2-} y posteriormente se podría valorizar el P.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer al proyecto ZERO-DISCHARGE (CTQ2011-26799), financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MINECO, España) y el Gobierno Catalán (proyecto ref. 2009SGR905) en el cual se enmarca el presente PFC.

En segundo lugar quiero agradecer al Dr. José Cortina por haberme dado la oportunidad de hacer este proyecto en el departamento de Ingeniería Química de la ETSEIB.

Me gustaría también agradecer a Mónica Reig por su amabilidad, dedicación y ánimos durante la realización del PFC.

Por último quiero dar las gracias a mi familia, especialmente a mis padres sin los que no podría haber estudiado esta carrera y a mi abuela por todo su apoyo.

Muchas gracias a todos.

Bibliografía

Referencias bibliográficas

Análisis. [http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/Quimica_analítica_ambiental/tema 2010.pdf] consultada el día: 13/03/15

Baker, R., 2004. *Membrane Technology and Applications*, Wiley.

Ballet, G.T., Hafiane, A. & Dhahbi, M., 2007. Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 290(1-2), pp.164–172.

Bauder, T. et al., 2007. Irrigation water quality criteria. *Colorado State University*, (0), pp.10–13.

Blöcher, C., Niewersch, C. & Melin, T., 2012. Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water Research*, 46(6), pp.2009–2019.

Bradford-Hartke, Z., Lant, P. & Leslie, G., 2012. Phosphorus recovery from centralised municipal water recycling plants. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(January), pp.78–85.

Van der Bruggen, B., Mänttari, M. & Nyström, M., 2008. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation and Purification Technology*, 63(2), pp.251–263.

Van Der Bruggen, B. & Vandecasteele, C., 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122(3), pp.435–445.

Brunner, P.H., 2010. Substance Flow Analysis as a Decision Support Tool for Phosphorus Management. *Journal of Industrial Ecology*, 14, pp.870–873.

Camacho, F., 2007. *Técnicas de producción en cultivos protegidos*, instituto cajamar.

Carpenter, S.R. et al., 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8, pp.559–568.

Carpenter, S.R. & Bennett, E.M., 2011. Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environmental Research Letters*, 6, pp.1–13.

Consejo de la unión europea, 1998. Directiva 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. , pp.1–23.

Cooper, J. et al., 2011. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, 57(January), pp.78–86.

Cordell, D., 2010. *The Story of Phosphorus Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security*.

- Cordell, D. et al., 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), pp.747–758.
- Cordell, D., Drangert, J.O. & White, S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19, pp.292–305.
- Cornel, P. & Schaum, C., 2009. Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*, 59, pp.1069–1076.
- Cuartas, B., 2005. *Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce*. UPV.
- Dow Chemical. [<http://www.rix.co.jp/product/category/ro/pdf/NF270-4040.pdf>] consultada el día: 22/03/15.
- El-Manharawy, S. & Hafez, A., 2001. Water type and guidelines for RO system design. *Desalination*, 139(May), pp.97–113.
- Environment. [<http://www.scopenvironment.org/downloadpubs/scope54/3runge.htm>] consultada el día: 18/02/15.
- Filtration. [<http://taif.net76.net/Water%20Treatment/Filtration.html>] consultada el día: 18/03/15.
- Gross, M., 2010. Fears over phosphorus supplies. *Current Biology*, 20(9), pp.386–387.
- Guastalli, A.R., 2006. *Estudio sobre la aplicacion de la tecnologia de membranas para la recuperacion del ácido fosfórico de las aguas de lavado en el proceso de anodizado de aluminio*. UB.
- Günther, F., 1997. Hampered effluent accumulation process: Phosphorus management and societal structure. *Ecological Economics*, 21, pp.159–174.
- Herrera, M., 2014. *Tractament d'aigües salobres mitjançant nanofiltració: efecte de la concentració de la sal dominant en l'eliminació d'ions traça*. UPC.
- Hong, S.U., Ouyang, L. & Bruening, M.L., 2009. Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), pp.2–5.
- Hussain, a. a. et al., 2008. Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models. *Journal of Membrane Science*, 310, pp.321–336.
- Johnston, A. & Steen, I., 2000. Understanding phosphorus and its use in agriculture. , pp.1–40.
- Kumar, M. et al., 2007. Beneficial phosphate recovery from reverse osmosis (RO) concentrate of an integrated membrane system using polymeric ligand exchanger (PLE). *Water Research*, 41, pp.2211–2219.
- De la cruz, M. et al., 2012. Análisis de la directiva europea 98/83/CE. , pp.21–35.

- Lahora, A. & Rodríguez, V., 2006. Orígenes de la salinidad en las aguas residuales, situación en la región de murcia. , pp.1–18.
- Leiva, N., 2013. *Avaluació del transport de les espècies iòniques en membranes de nanofiltració (NF) mitjançant una membrana plana i una membrana en espiral*. UPC.
- Marin, M., 2013. *Resumen Estudio del rechazo de especies iónicas en procesos de nanofiltración*. UPC.
- Martínez, L., 2010. Estudio de la calidad agronómica del agua de riego de las islas baleares. , pp.1–48.
- Mohammad, a. W. et al., 2014. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, 356, pp.226–254.
- Morén, M., 2010. *Guía para la aplicación del R.D. 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas*. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.
- Morse, G.K. et al., 1998. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 212, pp.69–81.
- Mullins, G., 2009. Phosphorus, Agriculture & the environment. , pp.1–16.
- Nieminen, J., 2010. *Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge*.
- Niewersch, C. et al., 2014. Nanofiltration for the recovery of phosphorus — Development of a mass transport model. *Desalination*, 346, pp.70–78.
- Oatley, D.L. et al., 2013. Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes. *Desalination*, 315, pp.100–106.
- Pages, N. et al., 2013. Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition. *Chemical Engineering Science*, 104(1), pp.1–18.
- Panasiuk, O., 2012. Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater using Magnetite. , pp.1–48.
- Reig, M., 2011. *Experimentació i modelització del rebuig d'espècies iòniques mitjançant nanofiltració en la potabilització d'aigües salobres*. UPC.
- Rosmarin, A., 2004. The Precarious Geopolitics of Phosphorus. *Down To Earth: Science and Environment Fortnightly*, pp.27–31.
- Ruza Rodríguez, J. et al., 2007. *Manual para la gestión de vertidos*, Ministerio Medio Ambiente.
- Sauerborn, J., 2013. Human urine as a crop fertilizer under saline conditions. , pp.1–115.
- Schäfer, A. I. et al, 2005. *Nanofiltration: Principles and applications*. Oxford, UK. Elsevier.

- Schmid Neset, T.S. et al., 2008. The flow of phosphorus in food production and consumption - Linköping, Sweden, 1870-2000. *Science of the Total Environment*, 396, pp.111–120.
- Schütte, T. et al., 2015. Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode. *Journal of Membrane Science*, 480, pp.74–82.
- Simpliciano, C., 2013. *Caracterización del transporte de especies iónicas en procesos de Nanofiltración*. UPC.
- Skluzacek, J.M., Tejedor, M.I. & Anderson, M. a., 2007. NaCl rejection by an inorganic nanofiltration membrane in relation to its central pore potential. *Journal of Membrane Science*, 289(1-2), pp.32–39.
- Smil, V., 2000. PHOSPHORUS IN THE ENVIRONMENT: Natural Flows and Human Interferences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25, pp.53–88.
- Smith, V.H., Joye, S.B. & Howarth, R.W., 2006. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. *Limnology and Oceanography*, 51, pp.351–355.
- Sotto, A., 2008. *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*. UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS.
- Steen, I., 1998. Phosphorus availability in the 21st century Management of a non-renewable resource. *Phosphorus & Potassium*, 217, pp.25–31.
- Urdalen, I., 2013. Phosphorus recovery from municipal wastewater Literature Review.
- US Environmental. [<http://www.epa.gov/radiation/docs/cleanup/nanotechnology/chapter-2-membranes.pdf>] consultada el día: 15/03/15.
- Van Voorthuizen, E.M., Zwijnenburg, A. & Wessling, M., 2005. Nutrient removal by NF and RO membranes in a decentralized sanitation system. *Water Research*, 39(15), pp.3657–3667.
- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality. , pp.1–564.
- Yaroshchuk, A. et al., 2011. Solution-diffusion-film model for the description of pressure-driven trans-membrane transfer of electrolyte mixtures: One dominant salt and trace ions. *Journal of Membrane Science*, 368(1-2), pp.192–201.
- Yaroshchuk, A.E., 2000. Dielectric exclusion of ions from membranes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2), pp.193–230.
- Yaroshchuk, A.E., 2001. Non-steric mechanism of nanofiltration: Superposition of donnan and dielectric exclusion. *Separation and Purification Technology*, 22-23, pp.143–158.